

Thèse

présentée par

Frédérique FEREY

pour obtenir le grade de

docteur

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale
Supérieure des Mines de Saint-Etienne
(spécialité Génie des Procédés)

**THERMOLUMINESCENCE ET FRITTAGE DE
L'ALUMINE α ULTRA-PURE DOPEE PAR LE
ZIRCONIUM, LE THORIUM, LE CALCIUM,
OU LE CERIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 10 janvier 2002

Composition du jury :

Monsieur	G . Fantozzi	Président
Messieurs	D. Bernache-Assollant C. Jardin	Rapporteurs
Messieurs	P. Iacconi B. Guilhot P. Grosseau	Examineurs

Thèse préparée au centre «Sciences des Processus Industriels et Naturels – Centre de
REcherche sur les Solides et leurs Applications »

Thèse

présentée par

Frédérique FEREY

pour obtenir le grade de

docteur

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale
Supérieure des Mines de Saint-Etienne
(spécialité Génie des Procédés)

**THERMOLUMINESCENCE ET FRITTAGE DE
L'ALUMINE α ULTRA-PURE DOPEE PAR LE
ZIRCONIUM, LE THORIUM, LE CALCIUM,
OU LE CERIUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 10 janvier 2002

Composition du jury :

Monsieur	G . Fantozzi	Président
Messieurs	D. Bernache-Assollant C. Jardin	Rapporteurs
Messieurs	P. Iacconi B. Guilhot P. Grosseau	Examineurs

Thèse préparée au centre «Sciences des Processus Industriels et Naturels – Centre de
REcherche sur les Solides et leurs Applications »

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le centre Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et le Laboratoire de Physique Electronique du Solide du Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications (LPES-CRESA) de l'université de Nice Sophia-Antipolis. Je tiens donc à remercier en premier lieu messieurs B. Guilhot, et P. Grosseau de m'avoir accueillie pour effectuer cette thèse et de m'avoir permis de participer à de nombreux congrès. Je remercie également monsieur P. Iacconi pour ses discussions toujours très instructives et son accueil à Nice.

Je suis très reconnaissante envers monsieur C. Jardin de l'intérêt qu'il a porté à ma thèse en acceptant d'en être rapporteur. Que monsieur D. Bernache-Assollant trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour cette même raison, ainsi que pour le temps qu'il a bien voulu m'accorder lors de discussions préliminaires. Enfin merci à monsieur. G. Fantozzi d'avoir présidé la soutenance de cette recherche.

Ce travail s'est déroulé dans de très bonnes conditions grâce au soutien technique et scientifique des membres du personnel du centre SPIN, et aussi grâce aux conseils avisés des céramistes du centre SMS, particulièrement messieurs F. Valdivieso et P. Goeuriot. Je vous en remercie tous sincèrement.

Je finirai en remerciant mes collègues, Christian puis Christian, pour la bonne entente dans le bureau, ainsi que mes camarades de promo pour leur soutien du premier au dernier jour, Blandine et Pascal, et bien sûr, Natacha.

A ma mère

INTRODUCTION 12

CHAPITRE I : ALUMINE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION..... 18

1. Alumine α et défauts ponctuels.	19
1-1. L'alumine.	19
1-1-1. les différentes formes de l'alumine.	19
1-1-2. Production de l'alumine α	20
1-2. Les défauts de l'alumine α	21
1-2-1. Nature des défauts ponctuels.	21
1-2-2. Les défauts intrinsèques de l'alumine α	21
1-2-3-. Notations des défauts ponctuels.	22
1-2-4. Les dopages de l'alumine α	23
2. Méthodes de caractérisation des poudres.....	25
2-1. Thermoluminescence.....	25
2-1-1. Principe de la thermoluminescence.	25
2-1-2. Phosphorescence.	29
2-1-3. Conditions expérimentales.	30
2-1-3-1. Appareillages.....	30
2-1-3-2. Mode opératoire.	32
Vidage des pièges.	32
Irradiation.	32
2-1-4. Caractérisation des pics de TL de l'alumine α	32
2-1-5. Application à la dosimétrie.....	33
2-2. Mesure de la surface spécifique (méthode BET).....	34
2-3. Porosimétrie Hg.....	35
2-4. Diffractométrie des rayons X.	35
2-5. Granulométrie.....	35
3. Réactivité des solides.	35
3-1. L'analyse dilatométrique.	35
3-1-1. Frittage.	35
3-1-2. Mécanismes de transport de matière pendant le frittage.....	37
3-1-3. Le frittage de l'alumine α	38
3-1-3-1. Coefficients de diffusion.	38
3-1-3-2. Les dopages de l'alumine.....	40
3-1-3-3. Grossissement des grains.....	41
3-1-4. L'analyse par dilatométrie.....	42

3-2. Analyse Thermique Différentielle (ATD).	43
3-3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	43
3-4. Thermodésorption.	43
4- Bibliographie.	45
 CHAPITRE II : INFLUENCE DU MODE D'ELABORATION DES POUDRES.	 48
1. Méthode de dopage.....	49
1-1. Dopage par imprégnation à sec.	49
1-2. Contraintes liées à l'utilisation de l'éthanol.	51
1-2-1. Réaction entre un alcool et un acide halogéné.....	51
1-2-2. Oxydation de l'éthanol par l'acide nitrique.	51
2. Influence de la température de calcination	52
2-1. 100°C-600°C	52
2-2. Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$	55
2-2-1. Transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	55
2-2-2. Frittage.	56
2-2-2-1. Résultats de dilatométrie.	56
2-2-2-2. Epaulement basse température.	58
2-2-2-3. Relation entre frittage et distribution poreuse.	59
2-2-3. Thermoluminescence.....	62
3. Influence de l'atmosphère de calcination	64
3-1. Influence de l'atmosphère de calcination sur le frittage	64
3-1-1. Résultats de dilatométrie.	64
3-1-2. Vitesse de frittage des poudres préparées par calcination sous Ar + 2% H ₂	64
3-1-2-1. Etat d'agglomération.	66
3-1-2-2. Présence d'une seconde phase.....	67
3-1-2-2-1. ségrégation aux joints de grains.	67
3-1-2-2-2. Présence d'une phase amorphe.....	68
3-1-2-3. Nature du pic de vitesse.....	70
3-2. Influence de l'atmosphère de calcination sur la TL.....	70
3-2-1. Rôle du chrome dans les mécanismes de TL.....	71
3-2-1-1. Irradiation du solide.	71
3-2-1-2. Centre de recombinaison.	72
3-2-1-3. Transfert d'énergie.	73
3-2-2. Dopage de l'alumine par le cérium.	73
3-2-2-1. Dissolution du cérium dans la matrice d'alumine.	73
3-2-2-2. Résultats de TL.....	74

4-. Bibliographie.....	77
------------------------	----

CHAPITRE III : DOPAGE PAR DES CATIONS TETRAVALENTS. 80

1. Thermoluminescence.....	81
1-1. TL de l'alumine dopée par le zirconium.....	81
1-1-1. TL de l'alumine α dopée au zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H ₂	81
1-1-2. TL de la zircone.....	83
1-1-3. TL de l'alumine α dopée zirconium préparée par calcination sous O ₂	87
1-1-3-1. Rôle des lacunes d'oxygène.	87
1-1-3-2. Implication du Cr ³⁺ comme centre de recombinaison du pic E'	87
1-2. TL de l'alumine dopée par le thorium.	90
1-3. Centres de recombinaison des alumines dopées par des cations tétravalents.	92
1-3-1. Alumine α dopée par le thorium calcinée sous O ₂ et sous Ar + 2% H ₂	92
1-3-2. Emission du pic D' des alumines α dopées par le thorium et le zirconium.....	95
1-3-2-1. Conditions expérimentales.	95
1-3-2-2. Centres F et centres F ⁺	95
1-4. Les défauts ponctuels impliqués dans la TL du pic D'	97
1-5. Les défauts ponctuels impliqués dans la TL du pic E'	97
2. Frittage.	98
2-1. Effet du dopage.	98
2-1-1. Evolution des densités avec la teneur en dopant.	98
2-1-2. Evolution de la surface spécifique avec la teneur en dopant.	100
2-1-3. Résultats de dilatométrie.	101
2-1-3-1. Analyse dilatométrique pour des préparations par calcination sous O ₂	101
2-1-3-1-1. Effet du procédé de dopage.....	102
2-1-3-1-2. Effet du dopage.	104
2-1-3-1-3. Effet de l'acide.	104
2-1-3-2. Vitesse de retrait pour des préparations par calcination sous Ar + 2% H ₂	105
2-2. Effet de l'atmosphère de préparation des poudres.....	107
2-2-1. Evolution de T _M avec la teneur en dopant.	107
2-2-1-1. Deux pics distincts.	109
2-2-1-2. Un pic unique « accidenté ».	109
2-2-2. Microstructures.....	109
2-2-2-1. Tailles de grains.	113
2-2-2-2. Grossissement des grains.....	113
2-2-3. Alumine fortement dopée par le thorium.	115
3. Bibliographie.....	118

CHAPITRE IV : DOPAGE PAR LE CALCIUM ET LE CERIUM..... 120

1. Thermoluminescence de l'alumine dopée par le calcium.....	121
1-1. Alumine α dopée calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H_2	121
1-1-1. Les pics de TL.	121
1-1-2. Phénomène d'extinction par concentration.	123
1-2. Calcination sous O_2	123
1-3. Identification des pics de TL situés entre 70°C et 110°C.	125
1-3-1. Phénomène d'extinction par concentration du pic C'	125
1-3-2. L'hibonite $CaAl_{12}O_{19}$	127
1-3-3. Stabilité de l'hibonite.	129
2. Frittage de l'alumine dopée par le calcium.	130
2-1. Le système $CaO-Al_2O_3$	130
2-2. Frittage des aluminés préparées par calcination sous Ar + 2% H_2	130
2-2-1. Densités de l'alumine α dopée par le calcium.	130
2-2-2. Retrait et vitesse de retrait.	132
2-2-2-1. Faibles teneurs en calcium.	132
2-2-2-2. Fortes teneurs en calcium.	135
2-3. Microstructures.	137
3. Thermoluminescence de l'alumine dopée par le cérium.	140
3-1. TL des poudres préparées par calcination sous Ar + 2% H_2	142
3-2. TL des poudres préparées par calcination sous O_2	143
3-3. Analyse spectrale.	144
3-3-1. Emission de l'ion Cr^{3+}	145
3-3-2. Emission du pic D'.	146
4. Bibliographie.....	148

CHAPITRE V : DISCUSSION ET CONCLUSION 149

1. Défauts ponctuels impliqués dans les mécanismes de TL de l'alumine α.	150
2. Large bande d'émission bleue-verte.	151
3. Mesures de doses sur échantillons frittés.....	154
4. Frittage.	157
5. Bibliographie.....	159

ANNEXE 1 : COURBES DE DILATOMETRIE DES ALUMINES DOPEES PAR LE ZIRCONIUM	161
ANNEXE 2 : COURBES DE DILATOMETRIE DES ALUMINES DOPEES PAR LE THORIUM	167
ANNEXE 3 : COURBES DE DILATOMETRIE DES ALUMINES DOPEES PAR LE CALCIUM	173

INTRODUCTION

Le terme de « céramique » n'évoque pas pour tous la même image : l'historien pense aux poteries anciennes, le physicien aux composants électroniques tandis que le chimiste s'intéresse davantage à l'élément constitutif de la matière. Pour celui qui fait du génie des matériaux, la céramique recouvre à la fois tous ces domaines. Il s'agit, à partir de la connaissance de la composition chimique et de la structure du solide, d'adapter son procédé d'élaboration aux propriétés recherchées. En effet, l'objet céramique a cette particularité de prendre corps en même temps que la matière qui le constitue. La fabrication d'une pièce céramique commence par sa mise en forme à partir d'un solide pulvérulent, puis un traitement thermique approprié assure séchage et cuisson jusqu'à l'obtention de la pièce finale consolidée. C'est au cours du traitement thermique à haute température qu'a lieu la consolidation du matériau, c'est à dire le passage d'un empilement de grains distincts à une structure unique et plus dense.

Cette technologie s'est développée au cours des siècles, mais à l'origine, l'homme primitif a juste déposé une motte d'argile auprès de son feu, sa source de chaleur. Et par ce simple geste, il a marqué « l'âge zéro » de ses toutes premières céramiques. Par la suite, ces objets ont été exposés à l'irradiation naturelle environnante et ont accumulé de l'énergie au fil du temps. Ce n'est qu'à partir de la seconde moitié du 20^{ème} siècle avec l'apparition de la thermoluminescence que l'énergie emmagasinée par une poterie ancienne a pu être corrélée à son âge. En effet, la thermoluminescence se définit comme l'émission de lumière produite par certaines substances dites thermoluminescentes, quand elles sont chauffées après une exposition à un rayonnement ionisant, cette émission étant proportionnelle à la dose de rayonnements absorbée. La mesure de thermoluminescence d'une pièce céramique permet donc, connaissant la radioactivité ambiante, de déterminer l'âge de cette pièce.

La dosimétrie de rayonnements ionisants est un autre domaine d'application de la thermoluminescence. Chaque dosimètre a ses propres caractéristiques et propriétés selon qu'il est utilisé pour des mesures de radiations environnementales, ou bien dans le cadre de la thérapie ou de la protection du personnel. A l'heure actuelle, de nombreux dosimètres sont commercialisés et utilisés. Parmi ceux-ci, on trouve des dosimètres à base d'alumine en raison entre autre de son inertie chimique, de son faible coût et de son abondance naturelle. D'autre part, les dosimètres à base d'alumine peuvent se présenter sous diverses formes telles que des monocristaux, des poudres ou des frittés.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux centres d'étude : le centre Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et le Laboratoire de Physique Electronique du Solide du Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications (LPES-CRESA) de l'université de Nice Sophia-Antipolis. Plusieurs études y ont déjà été menées concernant les propriétés dosimétriques de l'alumine pure ou dopée, notamment les travaux de thèse d'Eric Papin et de Gabor Molnar. Leurs recherches ont mis en évidence que des échantillons d'alumine dopés au thorium présentaient une gamme de dose mesurable sensiblement supérieure à celle de l'alumine non dopée. Cependant, le thorium étant faiblement radioactif, une industrialisation de tels dosimètres est peu envisageable. D'autre part, la sensibilisation attribuée à un effet du thorium est encore inexpliquée. Les premiers objectifs de ce travail concernent donc les propriétés optiques de l'alumine. L'alumine en raison de sa dureté et de son point de fusion élevé est utilisée dans de nombreux domaines tels que les céramiques ou les réfractaires, et son utilisation en dosimétrie de rayonnements ionisants peut également se faire sous la forme de compacts frittés. Il est donc particulièrement intéressant d'étudier ses mécanismes de frittage.

- 1- Déterminer le rôle du thorium dans les mécanismes de thermoluminescence de l'alumine dopée, et pourquoi cet élément agit comme un sensibilisateur.
- 2- Remplacer le thorium par d'autres dopants tétravalents comme le zirconium ou le cérium en milieu oxydant afin de vérifier si l'effet sensibilisateur se produit.
- 3- Identifier les mécanismes de thermoluminescence mis en jeu dans l'alumine en faisant varier les paramètres d'élaboration des poudres.
- 4- Corréler la réactivité de la poudre, c'est à dire dans le cas présent son aptitude au frittage, aux paramètres d'élaboration et aux résultats obtenus par thermoluminescence.

Ce mémoire comporte cinq chapitres.

Le *chapitre I* concerne la présentation de l'alumine avec notamment l'explicitation des défauts ponctuels qui la composent. Ceux-ci sont à l'origine de la théorie de la thermoluminescence dont nous préciserons les mécanismes. Nous verrons ainsi qu'il s'agit d'une technique fine de caractérisation des défauts d'un solide. La théorie du frittage dans les

matériaux céramiques sera également abordée, et plus particulièrement dans le cas de l'alumine.

Dans le *chapitre II*, les différents effets du procédé d'élaboration des poudres seront identifiés du point de vue des propriétés optiques du matériau ainsi que du point de vue de sa réactivité. Les paramètres pris en compte seront le dopage, ainsi que les températures et les atmosphères de traitement thermique.

Le *chapitre III* traite uniquement du dopage de l'alumine par deux cations tétravalents, le zirconium et le thorium. Il s'agira alors de mettre en évidence par thermoluminescence les modifications à l'échelle atomique du matériau, ce qui permettra de clarifier les mécanismes de thermoluminescence mis en jeu. Nous verrons ensuite que le dopage de l'alumine par le zirconium ou le thorium modifie indirectement l'aptitude au frittage du matériau.

Le *chapitre IV* concerne le cas du dopage de l'alumine par deux autres cations : le calcium et le cérium. Leurs propriétés optiques seront étudiées. Elles permettront de mettre en évidence la présence d'une seconde phase dans le cas du dopage par le calcium. Le frittage de l'alumine dopée par le calcium sera également considéré dans ce chapitre.

Enfin le *chapitre V* ouvrira des perspectives d'application pour des dosimètres d'alumines dopées par le cérium ou le thorium pour des mesures de doses élevées, et montrera que le frittage de l'alumine a effectivement une influence sur les propriétés optiques de ce matériau.

**CHAPITRE I : ALUMINE ET
TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

1. Alumine α et défauts ponctuels.

Une grande partie de ce travail consiste à relier la réactivité des poudres d'alumine à leur voie d'obtention (dopage, atmosphère, température). Comme nous le verrons, le procédé d'élaboration des poudres a des conséquences sur les échantillons d'alumine en terme de défauts ponctuels. Dans un premier temps, il convient donc de faire un bilan de l'état des connaissances sur l'alumine, puis nous détaillerons les techniques de caractérisation utilisées pour ce travail.

1-1. L'alumine.

1-1-1. les différentes formes de l'alumine.

L'alumine désigne l'ensemble des oxydes d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 , sans réelle distinction entre les oxydes d'aluminium hydratés ou anhydres, et les oxydes d'aluminium calcinés. Sept phases cristallines calcinées et anhydres sont répertoriées : ce sont six phases métastables (γ , δ , θ , η , χ , et κ) qui évoluent toutes par traitement thermique, au-delà de 1100-1200°C selon le minéral de départ, vers la seule alumine stable, l'alumine α ou corindon [GIT70].

L'alumine α est structurée suivant un réseau hexagonal compact d'ions O^{2-} dans lequel s'imbrique un sous-réseau hexagonal d'ions Al^{3+} . Les ions aluminium occupent alors seulement 2/3 des sites octaédriques afin d'assurer la neutralité électrique de la maille.

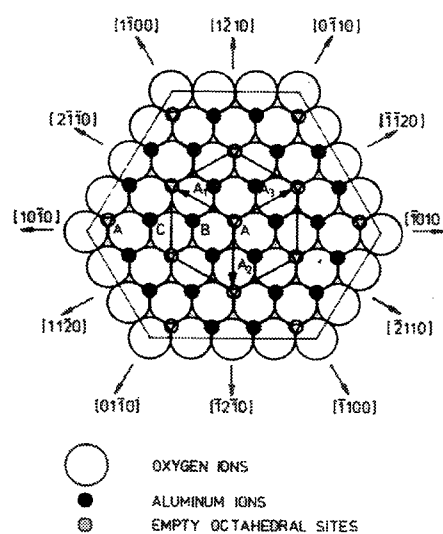


Figure I-1 : arrangement des ions Al et O dans le plan basal de la maille hexagonale compacte (D'après Kronberg [KRO57]).

Quelques propriétés physiques de l'alumine α :

Masse molaire	101,96 g/mol
Masse volumique	3,97 g/cm ³
Solubilité	insoluble dans l'eau les acides et les bases jusqu'à 1000°C
Point de fusion	2041°C [GIT65]

1-1-2. Production de l'alumine α

Les marchés consommateurs de l'alumine sont principalement les réfractaires, les abrasifs et les céramiques en raison du point de fusion élevé et de la grande dureté du corindon. Cependant, de plus en plus d'applications céramiques telles que l'électronique et l'optique réclament une alumine de pureté supérieure à 95%.

Le procédé BAYER, procédé de séparation et de purification de la bauxite, est le plus utilisé pour la production d'alumine α . En effet, la bauxite est principalement composée d'hydroxydes d'aluminium. La bauxite est attaquée en milieu sodique à chaud et sous pression. Un refroidissement et un ensemencement permettent ensuite la précipitation du trihydroxyde d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ qu'il suffit alors de calciner pour former l'alumine. La voie alun est un autre procédé de fabrication au cours duquel l'alun d'ammonium $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est cristallisé par refroidissement à partir d'une solution d'hydroxyde d'aluminium, d'acide sulfurique et d'ammoniaque. Des étapes successives de lavages et de filtrations permettent d'éliminer une très grande proportion des impuretés en présence dans l'alun. Ainsi l'alumine de transition $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, obtenue après plusieurs étapes de décomposition de l'alun (départs de H_2O , NH_3 , SO_x gazeux...), présente un taux de pureté compris entre 99.98% et 99.999%. La transformation de l'alumine γ en alumine α se fait ensuite par un traitement thermique vers 1200°C [MAU94].

Le travail présenté ici a été réalisé à partir d'une alumine γ commercialisée par la société Baïkowski et obtenue par la voie alun. Le tableau I-1 résume ses teneurs en principales impuretés déterminées par fluorescence X.

Impureté	Fe	Si	Ti	Mn	Cu	Mo	Cr	Nb	Hf	Ta
(ppm)	968	432	83	15	11	9	6	<5	<5	<5

Tableau I-1 : taux d'impuretés exprimé en ppm dans la poudre d'alumine γ initiale.

1-2. Les défauts de l'alumine α

La description de la structure cristalline de l'alumine α qui a été faite précédemment est incomplète puisqu'elle ne concerne que le cas d'une maille idéale. Dans la réalité, tout cristal contient des défauts qui perturbent l'organisation régulière et tridimensionnelle des espèces de la structure. Ceux-ci peuvent être étendus : c'est le cas par exemple des dislocations ou des surfaces. Ils peuvent aussi être localisés sur un seul site cristallographique : on parle alors de défauts ponctuels.

Cette étude s'intéresse uniquement à ce type de défauts car ils sont à l'origine des phénomènes de luminescence. Nous allons donc en donner une description plus exhaustive.

1-2-1. Nature des défauts ponctuels.

On distingue deux catégories de défauts ponctuels :

* les défauts intrinsèques :

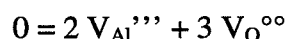
- * ils peuvent être électroniques : électrons ou trous d'électron libres
- * ou atomiques sous une forme neutre ou ionisée. Selon la place qu'ils occupent on parle :
 - de lacunes pour des sites vacants sur des positions normalement occupées par un atome.
 - ou d'atomes du réseau en position interstitielle.

* les défauts extrinsèques c'est à dire la présence d'atomes étrangers au réseau, sous forme d'impuretés ou de dopants. Ils se placent alors soit en substitution d'un atome du réseau, soit en position interstitielle.

1-2-2. Les défauts intrinsèques de l'alumine α .

L'alumine α est un solide qui présente à la fois les désordres de Schottky et de Frenkel, faisant intervenir ses défauts natifs les plus couramment cités : les lacunes d'oxygène et d'aluminium, ainsi que les ions aluminium en position interstitielle.

* Le désordre de Schottky est la présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques. Les lacunes se créent lorsqu'un atome quitte sa position initiale pour une position de surface, ou même pour passer en phase gazeuse. La conservation de la neutralité électrique du cristal d'alumine entraîne l'écriture suivante du désordre de Schottky :



* Le désordre de Frenkel est le passage d'un ion de sa position normale en position interstitielle. La création du désordre cationique de Frenkel de l'alumine s'écrit :



1-2-3-. Notations des défauts ponctuels.

Les notations de défauts ponctuels adoptées par les chimistes sont celles de Kröger-Vink. Elles permettent de décrire complètement un solide à partir de ses éléments de structure et de leurs charges efficaces associées. On définit la charge efficace (q_e) d'un élément de structure comme la différence entre sa charge réelle (q_r) et la charge théorique (q_n) qu'il devrait avoir dans la position qu'il occupe [BER93] :

$$q_e = q_r - q_n$$

Cependant, les physiciens parlent de centres colorés plutôt de défauts ponctuels en raison des nombreuses propriétés optiques qui leur sont liées. Le tableau I-2 donne les équivalences entre les deux notations pour les principaux défauts de l'alumine que nous prendrons en considération. Les symboles $^{\circ}$, X , et $'$ correspondent respectivement à des charges efficaces +1, 0 ou -1.

Défauts ponctuels	Notations de Kröger-Vink	Centre coloré
Lacune d'oxygène	$V_O^{\circ\circ}$	F^{2+}
Lacune d'oxygène Ayant capté 1 électron	V_O°	F^+
Ayant capté 2 électrons	V_O^X	F
Lacune d'aluminium	V_{Al}'''	V^{3-}
Lacune d'aluminium Ayant capté 1 trou d'électron	V_{Al}''	V^{2-}
Ayant capté 2 trous d'électron	V_{Al}'	V^-
Ayant capté 3 trous d'électron	V_{Al}^X	V
Ion O^{2-} en position interstitielle	O_i''	
Ion Al^{3+} en position interstitielle	$Al_i^{\circ\circ\circ}$	
Cation en substitution de Al^{3+} : X^{qr}	X_{Al}^{qe}	

Tableau I-2 : Notation des éléments de structure de l'alumine.

1-2-4. Les dopages de l'alumine α .

Les cations étrangers qui intègrent le réseau de l'alumine se placent en général en substitution de l'aluminium. En fonction de leur taille, ces cations peuvent donc donner lieu à une déformation de la maille cristalline plus ou moins importante. Le tableau I-3 permet de comparer les rayons ioniques des différents dopants de cette étude avec celui de l'aluminium. Tous les cations dopants sont plus gros que Al^{3+} , notamment le thorium, le calcium et le cérium.

Cation dopant	Rayon ionique (nm)
Al^{3+}	0.054
Ca^{2+}	0.100
Zr^{4+}	0.072
Th^{4+}	0.094
Ce^{3+}	0.101
Ce^{4+}	0.087

Tableau I-3 : rayons ioniques de l'aluminium et des dopants étudiés en coordinance 6 [HAN97].

Le cérium a la particularité de posséder deux degrés d'oxydation : 3+ et 4+. Sous atmosphère oxydante, il est donc susceptible de se trouver sous sa forme tétravalente, tandis que sous atmosphère réductrice, la forme trivalente est favorisée. Cependant, compte tenu de la différence de taille entre les ions Ce^{3+} et Al^{3+} , la présence du cérium dans sa forme tétravalente peut être envisagée, même sous atmosphère réductrice comme nous le verrons au chapitre IV.

En plus d'une distorsion du réseau liée à leur taille, les cations étrangers sont susceptibles d'être à l'origine d'un déséquilibre électronique en fonction de leur degré d'oxydation par rapport à celui de Al^{3+} . De nombreux travaux ont été menés concernant l'effet des dopants sur les défauts ponctuels de l'alumine, et les résultats de Kröger et al. font référence en la matière [KRO84a], [KRO84b], [MOH77], [WAN80]. L'alumine est un solide isolant à basse température et un conducteur mixte ionique et électronique à haute température. Kröger [KRO84a] a réalisé des mesures de conductivité électrique afin d'en identifier les mécanismes dominants dans le cas d'alumines polycristallines ou de monocristaux. Plusieurs paramètres

ont été pris en considération : la pression partielle d'oxygène, la température et le taux d'impuretés.

Kröger a montré que les *impuretés* dominent toujours les propriétés physiques et les a classées en deux catégories :

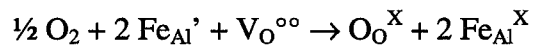
- les impuretés de type accepteur comme Fe, Co ou Mg qui favorisent par compensation de charge la présence de lacunes d'oxygène ou d'ions aluminium en position interstitielle dans le réseau.
- les impuretés de type donneur comme Ti, Si, H, Y ou Zr qui favorisent par compensation de charge la présence de lacunes d'aluminium ou d'ions oxygène en position interstitielle dans le réseau.

De nombreux autres auteurs ont étudié le dopage de l'alumine du point de vue des défauts ponctuels. Nous mentionnerons ici particulièrement les travaux de Grimes [GRI94] qui a développé une méthode de calcul pour évaluer les énergies associées aux différents équilibres de solubilité de MgO, CaO et TiO₂ dans $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Grimes a ainsi montré d'un point de vue énergétique que l'insertion de Mg²⁺ dans l'alumine est auto-compensé par un ion Mg_i^{°°}, tandis que l'insertion du calcium est compensé par les lacunes d'oxygène. Le titane quant à lui est compensé par la présence de lacunes d'aluminium. Les énergies associées à ces équilibres sont reportées dans le tableau I-4. La différence importante d'énergie entre les deux cations bivalents est attribuée à la taille de Ca²⁺ par rapport à Al³⁺, contrairement au cas de Mg²⁺ (0.072nm). Cette différence d'énergie explique en partie que la limite de solubilité du magnésium dans l'alumine soit supérieure à celle du calcium.

Equilibre de mise en solution du cation dopant	Energie (eV)
$3 \text{ MgO} \rightarrow 2\text{Mg}_{\text{Al}}' + 3 \text{ O}_{\text{O}}^{\text{X}} + \text{Mg}_{\text{i}}^{\circ\circ}$	2.79
$2 \text{ CaO} \rightarrow 2 \text{ Ca}_{\text{Al}}' + 2 \text{ O}_{\text{O}}^{\text{X}} + \text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$	5.73
$3 \text{ TiO}_2 \rightarrow 3 \text{ Ti}_{\text{Al}}^{\circ} + 6 \text{ O}_{\text{O}}^{\text{X}} + \text{V}_{\text{Al}}'''$	3.08

Tableau I-4 : équilibres d'insertion d'un cation dopant dans la matrice d'alumine et les énergies qui leur sont associées d'après Grimes [GRI94].

La notion de solubilité du cation dopant dans l'alumine a également été abordée par Kröger lorsqu'il a étudié l'effet de la *pression partielle d'oxygène*. Ainsi, il écrit l'équilibre d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ de la façon suivante :



A partir de cet équilibre, il apparaît donc qu'une atmosphère réductrice peut faciliter l'insertion d'un dopant bivalent dans l'alumine en favorisant sa compensation de charge par la création de lacunes d'oxygène. L'effet de l'atmosphère sur la solubilité d'une impureté dans l'alumine avait déjà été évoquée par Roy et Coble [ROY68]. Les auteurs ont mis en évidence un changement de paramètre de maille de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ et de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ préparés sous hydrogène. Dans la mesure où aucune modification des paramètres de maille n'était observée pour une préparation sous air ou sous vide, ils ont conclu que la limite de solubilité du magnésium et du titane dans l'alumine est supérieure avec une atmosphère hydrogénée. Bien que cela semble trivial, il convient de rappeler que l'atmosphère a également une influence sur le degré d'oxydation des impuretés. Les travaux de Ikuma et Gordon [IKU83] sur l'alumine dopée Ti ou Fe ont notamment mis en évidence qu'une atmosphère oxydante favorise la présence de Ti^{4+} , tandis qu'une atmosphère réductrice favorise la présence de Fe^{2+} . *Ainsi l'effet de l'atmosphère de travail sur les défauts ponctuels se manifeste de deux façons simultanées : sur la concentration en défauts ponctuels intrinsèques et sur le degré d'oxydation des impuretés.*

2. Méthodes de caractérisation des poudres.

2-1. Thermoluminescence

La thermoluminescence, que nous noterons couramment TL, est une technique très sensible de caractérisation des défauts d'un solide. Le paragraphe suivant en donne une présentation générale, ainsi que l'état actuel des connaissances des propriétés de TL de l'alumine α .

2-1-1. Principe de la thermoluminescence.

Le schéma des bandes classique permet de représenter un solide isolant ou semi-conducteur par trois bandes : une bande de valence, une bande de conduction, et entre les deux, une bande d'énergie interdite. A l'état fondamental, les électrons situés autour du noyau d'un atome occupent les niveaux d'énergie qui constituent la bande de valence. Lorsqu'une énergie d'excitation suffisante leur est apportée, ils peuvent alors passer dans la bande de conduction et y circuler librement jusqu'à leur retour à un état stable ou métastable. Parallèlement, les trous d'électron (ou lacunes d'électron) situés dans la bande de valence se comportent comme

des charges positives. La bande interdite par opposition aux deux précédentes matérialise une zone énergétique où il ne peut y avoir d'électrons.

Cette représentation schématique est celle d'un cristal parfait. En réalité, un cristal contient forcément des imperfections cristallines ou des impuretés qui peuvent être classées en deux catégories :

- Les centres pièges à électrons ou à trous d'électron.
- Les centres de recombinaison qui sont le siège de la recombinaison électron/trou.

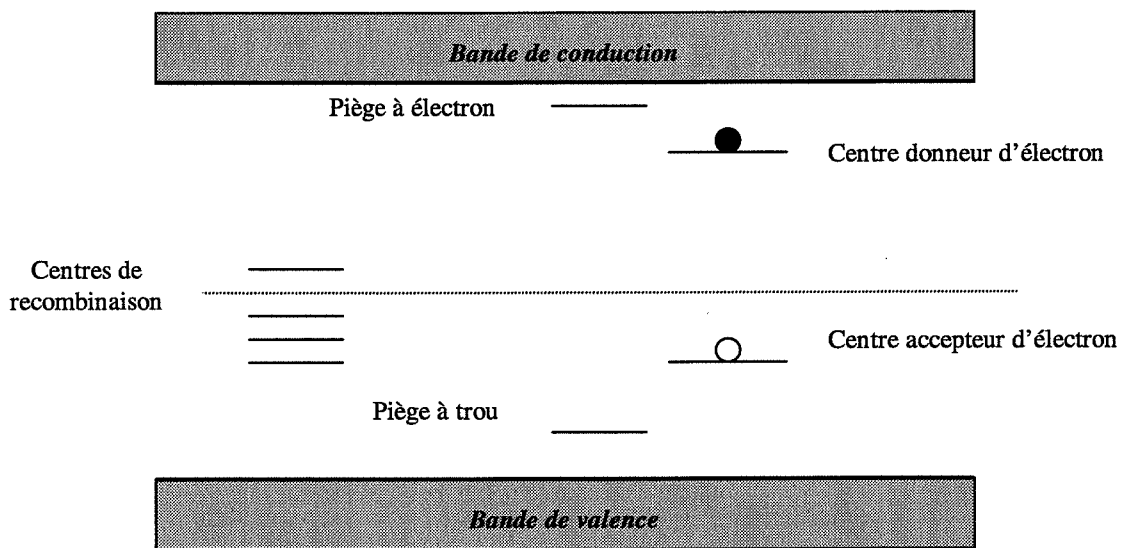


Figure I-2 : niveaux d'énergie impliqués dans les mécanismes de TL.

Remarque : lorsqu'ils sont occupés, les pièges à électrons sont appelés centres donneurs (d'électron) et les pièges à trous centres accepteurs (toujours d'électron).

Ces défauts provoquent une dissymétrie de la maille cristalline, ce qui se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie permis dans la bande interdite. Les centres pièges sont alors caractérisés par leur profondeur dans la bande interdite, c'est à dire l'énergie qui sépare (figure I-2) :

- la bande de conduction des niveaux pièges à électrons, pour les centres donneurs.
- la bande de valence des niveaux pièges à trous, pour les centres accepteurs.

La dénomination de centres de recombinaison trouve son origine dans la recombinaison des paires électrons/trous qui se produit sur les défauts ponctuels correspondants. Cette recombinaison, lorsqu'elle est radiative s'accompagne d'une émission dans le visible ou le proche visible. Les centres de recombinaison sont caractérisés par la longueur d'onde de l'émission dont ils sont le siège. Il faut signaler que des pièges à trous peuvent également jouer le rôle de centre de recombinaison.

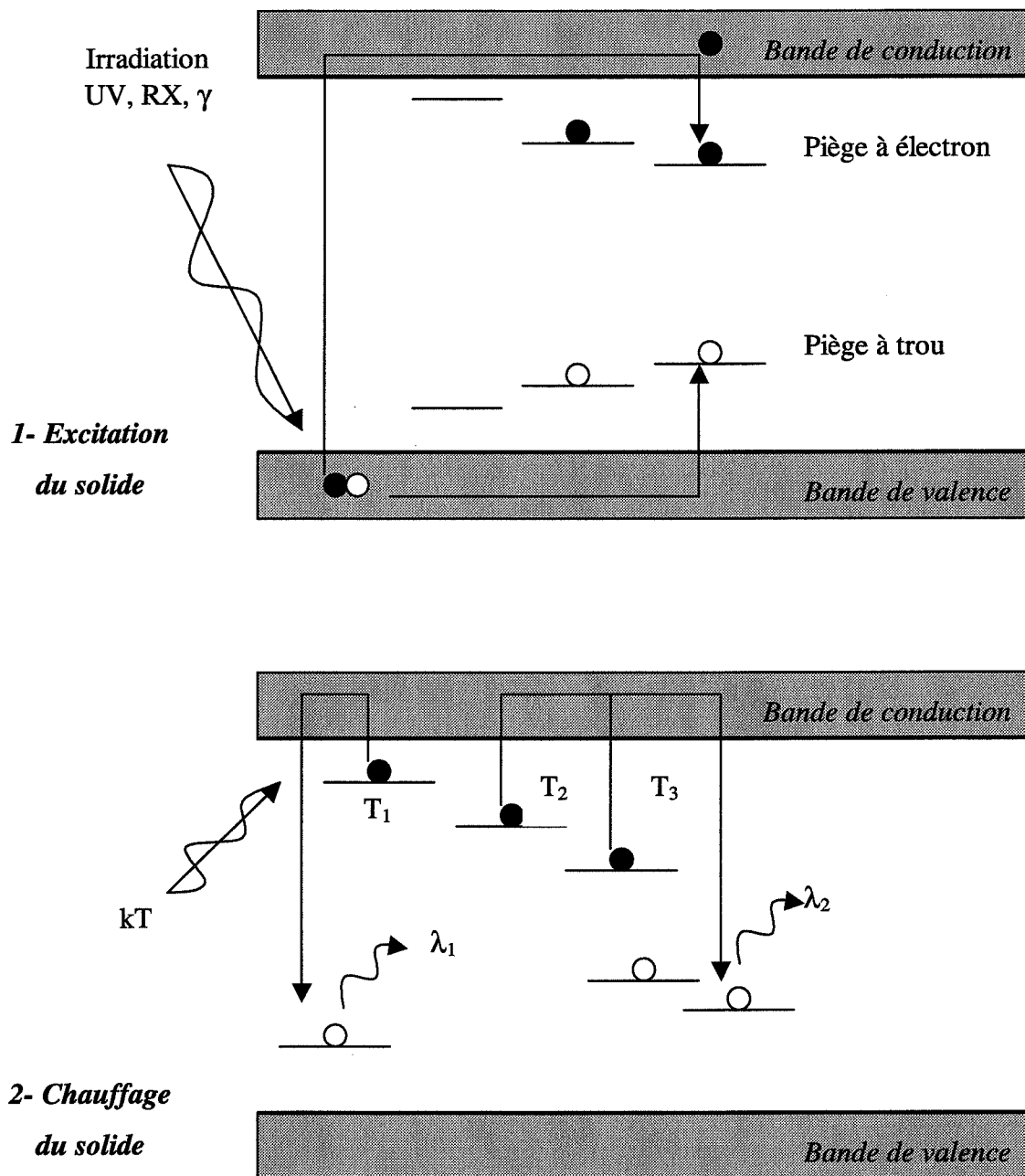


Figure I-3 : Principe de la TL.

Les mécanismes de thermoluminescence font intervenir ces deux types de défauts et se décomposent en deux étapes (figure I-3) :

1- excitation du solide : la première étape est une irradiation du solide (U.V., rayons X, rayonnement γ ...) qui permet la création d'une paire électron/trou. Par absorption d'une partie de l'énergie, les électrons sont excités et passent dans la bande de conduction jusqu'à être piégés sur les niveaux d'énergie de type donneurs. Il en va de même pour les trous d'électron dans la bande de valence qui sont piégés sur les niveaux de type accepteurs.

A l'issue de l'étape d'excitation, un solide peut présenter le phénomène de phosphorescence à température ambiante.

2- chauffage du solide : c'est la seconde étape de la TL. Au fur et à mesure que la température augmente, l'énergie thermique apportée permet de libérer les charges qui sont alors libres de circuler dans leur bande respective. Leur rencontre sur un centre de recombinaison donne alors lieu à une émission lumineuse dont l'intensité est mesurée en fonction de la température.

On obtient ainsi un thermogramme où chaque pic correspond à une température, donc une profondeur de niveau piège, c'est à dire à un défaut ponctuel unique.

Lors de la seconde étape de TL, on peut également effectuer l'analyse spectrale de l'émission lumineuse : il s'agit de la décomposer en fonction de la longueur d'onde. Chaque centre de recombinaison étant caractérisé par sa propre longueur d'onde d'émission, l'analyse spectrale permet d'identifier les défauts ponctuels responsables de l'émission. Ces défauts peuvent intervenir dans les mécanismes de recombinaison de plusieurs pics de TL comme cela est illustré sur la figure I-4. De la même façon, plusieurs centres de recombinaison peuvent correspondre à un seul pic de TL.

En résumé, un pic de TL correspond à un seul défaut piège, mais peut faire intervenir un ou plusieurs centres de recombinaison. Un centre de recombinaison quant à lui peut participer à plusieurs pics de TL.

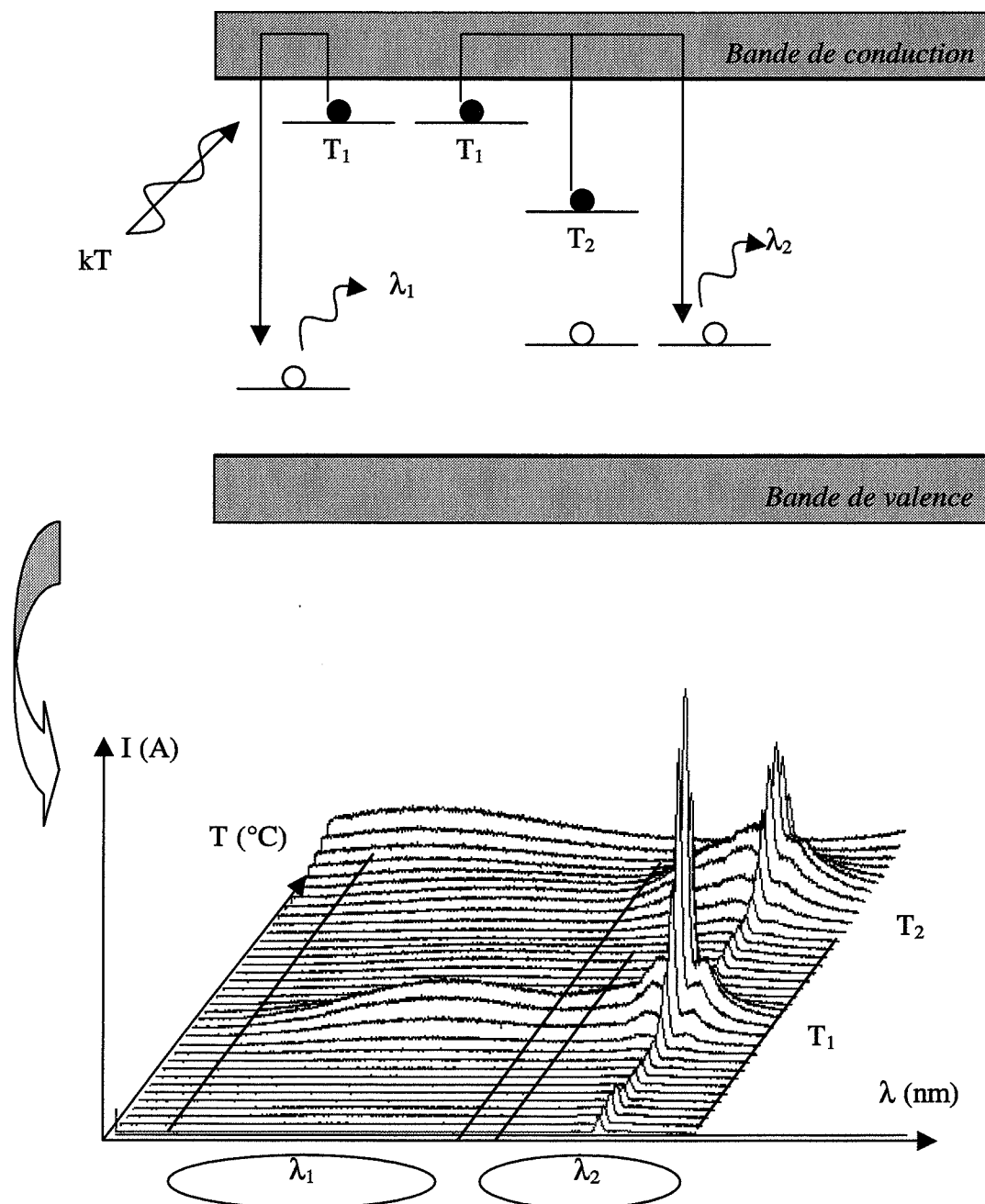


Figure I-4 : Analyse spectrale de l'émission de TL.

2-1-2. Phosphorescence.

Les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de phosphorescence sont tout à fait semblables à ceux de la TL : ils traduisent le passage d'un système d'un état d'équilibre métastable vers un état d'équilibre stable sous l'effet d'un apport d'énergie par voie thermique. A température ambiante le système reçoit suffisamment d'énergie pour provoquer

le phénomène de phosphorescence. La probabilité p de dépiégeage des charges par unité de temps s'exprime de la façon suivante [FUR98] :

$$p = \frac{1}{\tau} = s \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

avec : E = énergie d'activation ou profondeur du piège (eV)

k = constante de Boltzmann

T = température (K)

s = facteur de fréquence (10^8 à 10^{12} s^{-1})

τ = durée de vie de la charge dans son état métastable (s)

Les échantillons d'alumine de cette étude présentent tous un phénomène de phosphorescence. Afin de s'en affranchir, les essais de TL seront tous effectués avec une même durée de phosphorescence de 3 minutes après une irradiation à température ambiante.

2-1-3. Conditions expérimentales.

2-1-3-1. Appareillages.

La figure I-5 schématise l'appareillage utilisé au laboratoire pour les analyses de TL. L'échantillon est placé sur le support chauffant (bobinage d'un fil de platine) dont la vitesse de montée en température est constante à 1°C/s de 20°C à 500°C . L'intensité lumineuse émise est mesurée par un photomultiplicateur dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 300 à 600 nm. La tension d'alimentation du photomultiplicateur peut être modifiée si le signal est trop faible ou trop intense. Cependant, on ne peut comparer des essais entre eux que s'ils sont effectués avec une même tension d'alimentation. Cela n'a pas été le cas pour l'alumine dopée au thorium et les échantillons frittés dont les intensités de TL se sont révélées supérieures. C'est pour cette raison que les thermogrammes seront exprimés en unités arbitraires, et que la tension d'alimentation du photomultiplicateur est reportée sur les courbes de TL.

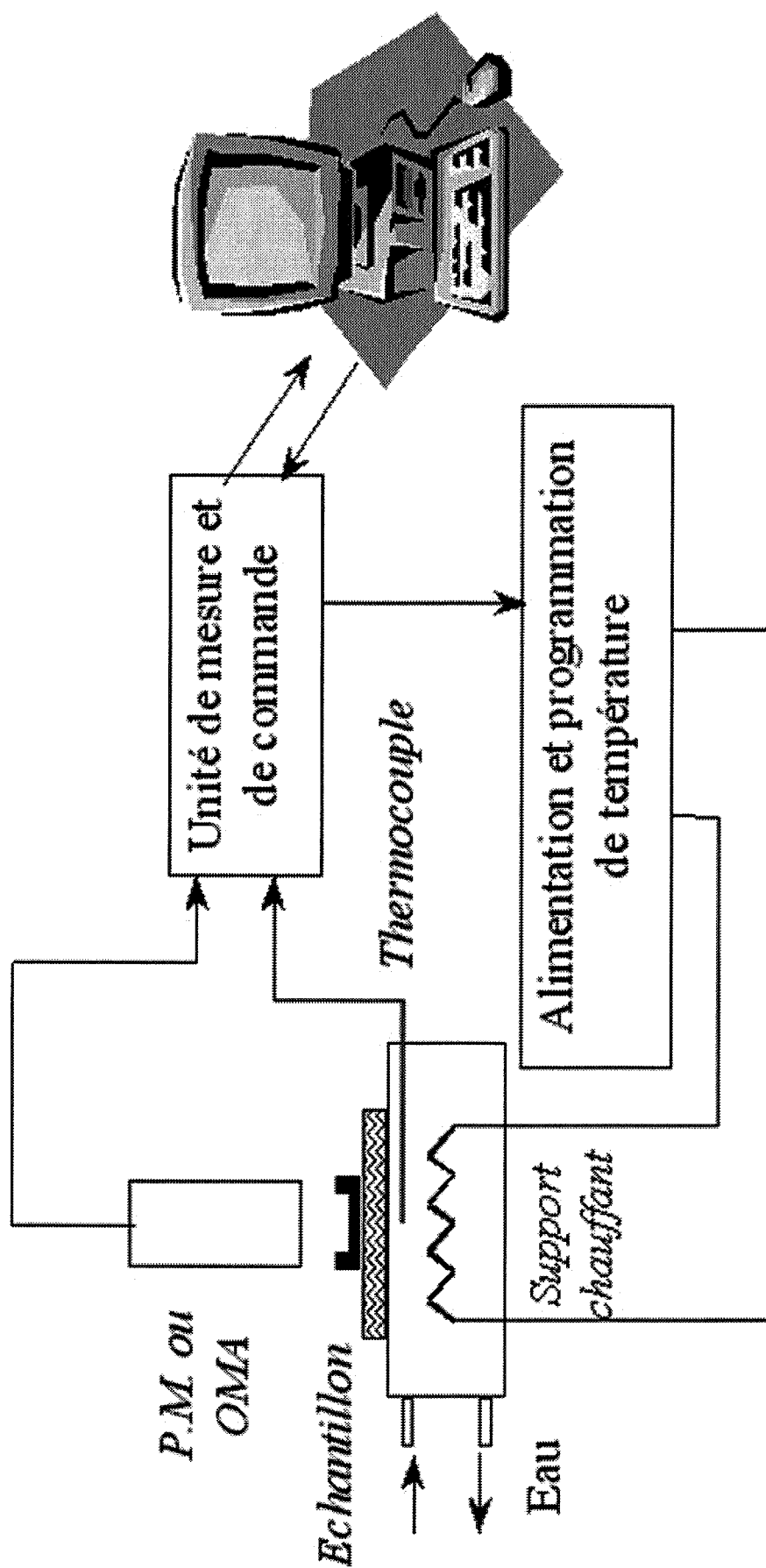


Figure I-5 : appareillage de TL

La TL est une technique d'analyse très sensible, de sorte que les intensités de TL détectées pour un même produit mais sur deux appareillages distincts ont fréquemment des valeurs différentes. D'autre part, des appareils de mesure différents conduisent souvent à des décalages de température. C'est ce qui a été observé lors de cette étude quand certains essais de TL ont été réalisés au Laboratoire de Physique Electronique du Solide du Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications (LPES-CRESA) de l'université de Nice Sophia-Antipolis : les mesures de TL réalisées dans ce laboratoire ont fait apparaître un écart de température de l'ordre de 35°C avec celles réalisées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. D'autre part, la gamme de longueur d'onde du photomultiplicateur au LPES-CRESA s'étend de 300 à 800 nm.

Une analyse spectrale de l'émission est possible si le photomultiplicateur est remplacé par un dispositif C.C.D. relié à une fibre optique et un système dispersif (Optical Multichannel Analyser ou OMA). Cette analyse est réalisée au LPES-CRESA.

2-1-3-2. Mode opératoire.

Vidage des pièges.

Avant irradiation, il est nécessaire de vider les pièges. En effet, tout matériau, porteur de sa propre histoire (contraintes engendrées lors de sa fabrication, exposition au rayonnement naturel...) est susceptible de contenir des niveaux pièges déjà partiellement occupés. Il faut donc réaliser un vidage des pièges, c'est à dire chauffer le solide au moins jusqu'à la température maximale de mesure de la TL.

Irradiation.

Elle est réalisée à température ambiante par une source de rayons X Siemens avec une anticathode de cuivre qui délivre un débit de dose de 15 mGy/mAs. Les mesures de TL ont été réalisées après une irradiation de 18 Gy, sauf cas mentionnés, en particulier lors des essais de mesures de dose sur les échantillons frittés.

2-1-4. Caractérisation des pics de TL de l'alumine α .

De très nombreuses études ont été menées pour caractériser la TL de monocristaux ou de poudres polycristallines d'alumine α . Le travail de Molnar [MOL00] en présente un résumé très complet. L'alumine α présente treize pics de TL à des températures variant de 105 K à

1200 K. Seulement six d'entre eux ont été observés dans cette étude. Leurs principales caractéristiques sont données au tableau I-4 : nature du piège (e^- : piège à électron / h^+ : piège à trou), défaut ponctuel impliqué, atmosphère favorisant la présence du pic (oxydante / réductrice).

Pics	C'	C	D	D'	E	E'
Température (°C)	70	110	175	200	280	330-370
Nature	e^-	h^+	h^+	e^-	h^+	h^+
Piège	?	?	V_{Al}'	$(V_{Al}-V_O) ?$	V_{Al}''	Cr^{4+}
Atmosphère	red	ox	ox	red	red	?

Tableau I-4 : défauts ponctuels impliqués dans la TL des pics C', C, D, D', E et E' de l'alumine α [MOL00].

Nous nous intéresserons ici tout particulièrement aux pics D' et E' dans la mesure où les pics C', C, D et E, lorsqu'ils apparaissent, présentent une très faible intensité de TL. Leurs évolutions, notamment en fonction des teneurs en dopants, peuvent donc difficilement être prises en compte. D'autre part, le pic D' est le pic dosimétrique de l'alumine α , ce qui justifie son étude plus approfondie. En effet, la nature exacte du défaut piège à l'origine du pic D' reste encore une hypothèse : Papin [PAP99] a corrélié l'augmentation du pic D' lors de dopages par Th^{4+} à la présence de V_{Al}''' . Cependant, ce résultat est en contradiction avec la nature piège à électron du pic D' et deux hypothèses ont été proposées par Molnar [MOL00] :

- * le thorium lui-même intervient comme centre de recombinaison
- * une association $(V_{Al}-V_O)$ se conduisant comme un piège à électron est le piège responsable du pic D'.

Les centres de recombinaison sont les autres défauts ponctuels à l'origine de la TL. Dans l'alumine, on trouve essentiellement les centres F et F^+ , et les ions Cr^{3+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} .

2-1-5. Application à la dosimétrie.

La dosimétrie de rayonnements ionisants trouve ses applications dans des domaines nombreux et variés, de sorte que les dosimètres utilisés doivent chacun présenter des propriétés adaptées [FUR98] et [VIJ98] :

- * Les mesures de radiations environnementales (naturelles ou près des centrales nucléaires) nécessitent des dosimètres très sensibles aux faibles doses, de l'ordre de 0,05 mGy à 0,1 mGy

par an. Ils doivent donc être également stables thermiquement et dans le temps. Pour de telles applications, des dosimètres comme LiF, $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ ou $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ sont couramment utilisés.

* Dans le cadre de la protection du personnel, le choix du dosimètre portera naturellement sur sa réponse au rayonnement à mesurer : neutrons, rayons X, gamma, bêta... Les conditions à remplir pour ces dosimètres sont alors aussi nombreuses et variées que les applications sont différentes.

* Parce que les dosimètres peuvent se présenter sous des aspects très divers (poudre ou petits solides frittés aux formes multiples), les applications médicales sont nombreuses pour les régions du corps où la lecture de dose est difficile. Le fait qu'aucun câble ne soit nécessaire entre le patient et le dosimètre constitue un autre avantage de cette technique de mesure de dose, même si par conséquent la lecture ne se fait pas en temps réel. La TL est ainsi utilisée en radiothérapie par exemple.

De façon générale, les critères que doivent remplir des dosimètres sont la stabilité thermique et dans le temps, une réponse de dose linéaire et une facilité d'utilisation et de régénération. L'alumine qui est abondante dans la nature répond à bon nombre de ces critères : chimiquement inerte, facile à manipuler sous sa forme solide ou pulvérulente, elle est également peu coûteuse et son traitement régénérateur est simple. Pour toutes ces raisons, l'alumine est déjà utilisée en dosimétrie de rayonnements ionisants.

On peut par exemple signaler $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, aussi appelé TLD500, développé par Akselrod [AKS93] dont la grande sensibilité permet des applications en dosimétrie de la peau (curiethérapie) ou en cartographie de dose. Ces dosimètres, disponibles sous la forme de monocristaux, de poudres ou de couches minces sur substrat, présentent entre autre un pic dosimétrique bien séparé autour de 200°C , peu de fading lors du stockage, une bonne reproductibilité associée à un traitement régénérateur simple, ainsi qu'une réponse de dose linéaire mesurable entre 10^{-6} et 1 Gy. Les spectroscopies d'absorption et d'émission ont montré que les centres F et F^+ sont à l'origine des propriétés si intéressantes du TLD500 [AKS93], [AZO93], [MOL00].

2-2. Mesure de la surface spécifique (méthode BET).

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées en utilisant la méthode BET de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) avec un appareil Micromeritics ASAP 2000. La température de mesure est celle de l'azote liquide, et le gaz adsorbé est le krypton pour toutes les mesures, sauf celles de l'alumine dopée cérium. Dans ce cas-là, l'azote est le gaz de mesure car les valeurs obtenues avec le krypton ne sont pas fiables.

2-3. Porosimétrie Hg.

Les distributions poreuses sont mesurées par intrusion de mercure dans les pores. Les essais sont effectués sur des échantillons compacts, pressé à 150 MPa sur une presse uniaxe. Le porosimètre utilisé est un appareil Micromeritics Auto Pore IV avec une programmation de montée en pression de 0,034 MPa à 206 MPa.

2-4. Diffractométrie des rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre D5000 de Siemens, équipé d'une anticathode de cuivre.

2-5. Granulométrie.

Les distributions granulométriques sont caractérisées grâce à un granulomètre laser Coulter LS 130 équipé d'un laser à arsenure de gallium ($\lambda=750$ nm). Les particules sont en suspension dans l'eau. La gamme de mesure du diamètre des particules s'étend de 0,1 μm à 900 μm .

3. Réactivité des solides.

3-1. L'analyse dilatométrique.

La réactivité des poudres d'alumine est essentiellement identifiée dans le cadre de cette étude par leur aptitude au frittage. En effet, comme nous le verrons dans ce paragraphe, le frittage des pièces céramiques s'explique par une diffusion simultanée d'ions et de lacunes. Dès lors, nous pourrions essayer de relier les défauts ponctuels mis en évidence par thermoluminescence aux mécanismes de frittage des différentes poudres.

3-1-1. Frittage.

Le frittage peut se définir comme la consolidation sous l'action de la chaleur d'un solide pulvérulent sans fusion totale de celui-ci [BER93]. En général cette consolidation s'accompagne d'un retrait volumique et donc d'une densification du solide. On distingue deux types de frittage :

Le frittage en phase liquide lorsqu'une partie du solide atteint son point de fusion lors du traitement thermique. Dès que la fusion apparaît, les grains se réarrangent rapidement, puis le solide se dissout partiellement dans le liquide, où il diffuse et re-précipite sous forme de solution solide. La dernière étape est une évolution microstructurale au cours de laquelle la densification se poursuit lentement.

Le frittage en phase solide a pour origine la diffusion des espèces dans et entre les grains du solide. On définit cette fois-ci quatre étapes :

- 1- Réorganisation de l'empilement par glissement des grains entre eux.
- 2- Formation de liaisons solides entre les grains. L'empilement présente alors une certaine tenue mécanique sous la forme d'un squelette solide et d'un réseau de pores ouverts sur l'extérieur.
- 3- Densification du squelette par élimination de la porosité ouverte. A la fin de cette étape, la densité relative est de l'ordre de 0.92, et il ne reste plus que des pores fermés dans le solide.
- 4- Elimination de la porosité fermée jusqu'à l'obtention de la valeur théorique de densité.

L'analyse dilatométrique permet de suivre la dilatation ou le retrait du solide au cours de la montée en température. La figure I-6 représente un exemple type des courbes obtenues par cette technique. Les différents phénomènes physiques qui se produisent lors du frittage y sont signalés.

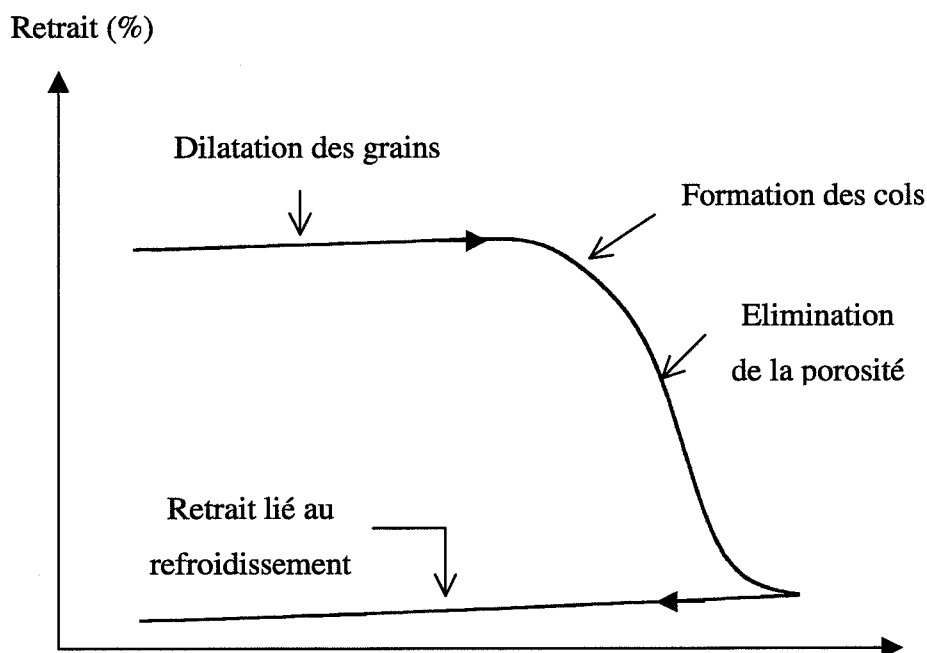


Figure I-6 : courbe type de dilatométrie.

3-1-2. Mécanismes de transport de matière pendant le frittage.

Le frittage en phase solide s'explique donc par la diffusion de matière (ions ou lacunes) entre deux grains tangents comme l'illustre la figure I-7.

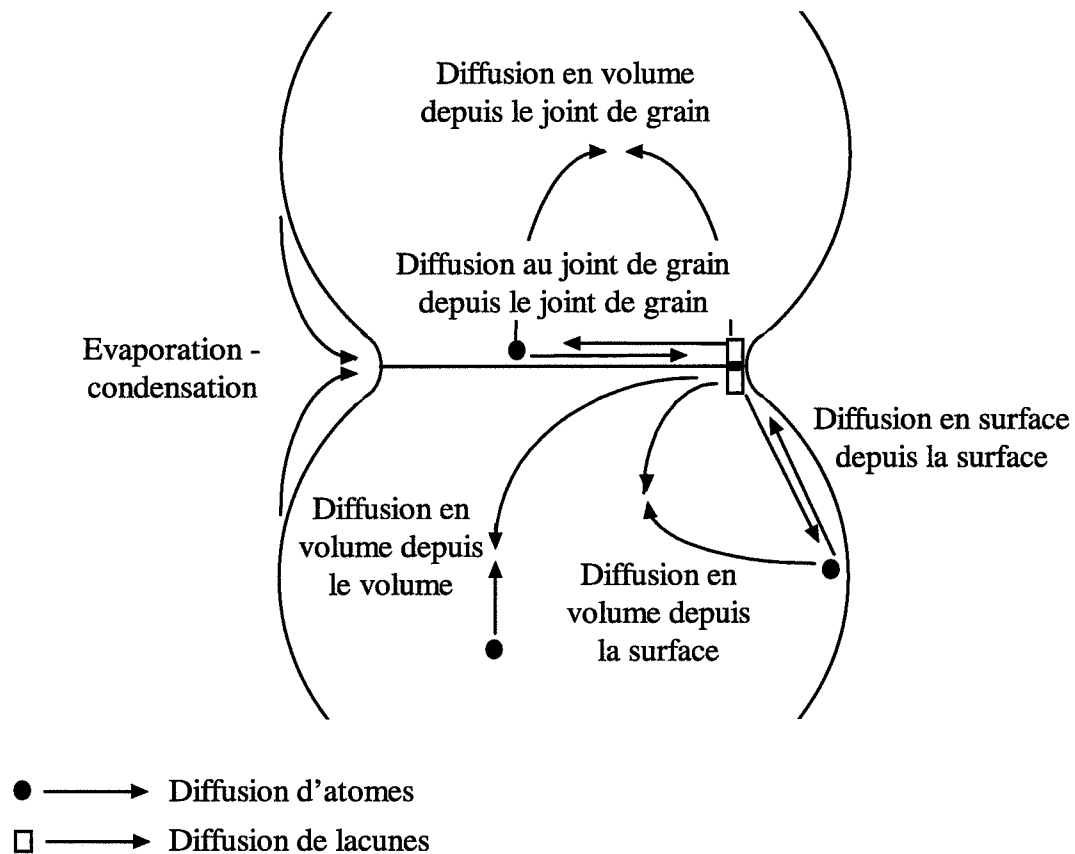


Figure I-7 : les différents chemins de transport de matière lors du frittage [PAP97].

La matière peut emprunter plusieurs chemins (volume / surface / joint de grain / voie gazeuse), mais dans tous les cas, la diffusion se fait en direction du col de frittage. Suivant le processus de transport, la consolidation est accompagnée ou non d'un rapprochement des grains :

* On parle de **coalescence** quand la consolidation a lieu sans retrait. C'est le cas pour les mécanismes d'évaporation-condensation et de diffusion depuis la surface.

* On parle de ***densification*** pour les autres mécanismes au cours desquels le flux de matière amène les grains à se rapprocher entre eux. Le modèle des sphères sécantes et l'écriture des flux de matière en volume ou aux joints de grains conduit aux lois de retrait suivantes :

Diffusion en volume

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{16\pi D \gamma_{sv} \Omega}{r^3 RT} \right) t^{1/2}$$

Diffusion aux joints de grains

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{3\delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{4r^4 RT} \right) t^{1/3}$$

Avec les notations suivantes :

$\Delta L / L_0$ = retrait de l'échantillon au temps t

γ_{sv} = tension superficielle solide-vapeur.

D = coefficient de diffusion volumique.

D_j = coefficient de diffusion aux joints de grain.

Ω = volume molaire.

R = constante des gaz parfaits

T = température

r = rayon des grains

t = temps

δ_j = épaisseur du joint de grain.

3-1-3. Le frittage de l'alumine α

3-1-3-1. Coefficients de diffusion.

Les lois de retrait lors du frittage font donc intervenir les coefficients de diffusion de l'espèce limitante pour le mécanisme considéré. Dans le cas de l'alumine, il s'agit de l'oxygène et de l'aluminium. Des mesures de leurs coefficients de diffusion ont été réalisées en fonction de trois chemins de transport : en volume, aux joints de grains, et aux sous-joints de grains, c'est à dire le long des dislocations. Les résultats obtenus pour l'alumine non dopée sont représentés de manière schématique sur la figure I-8.

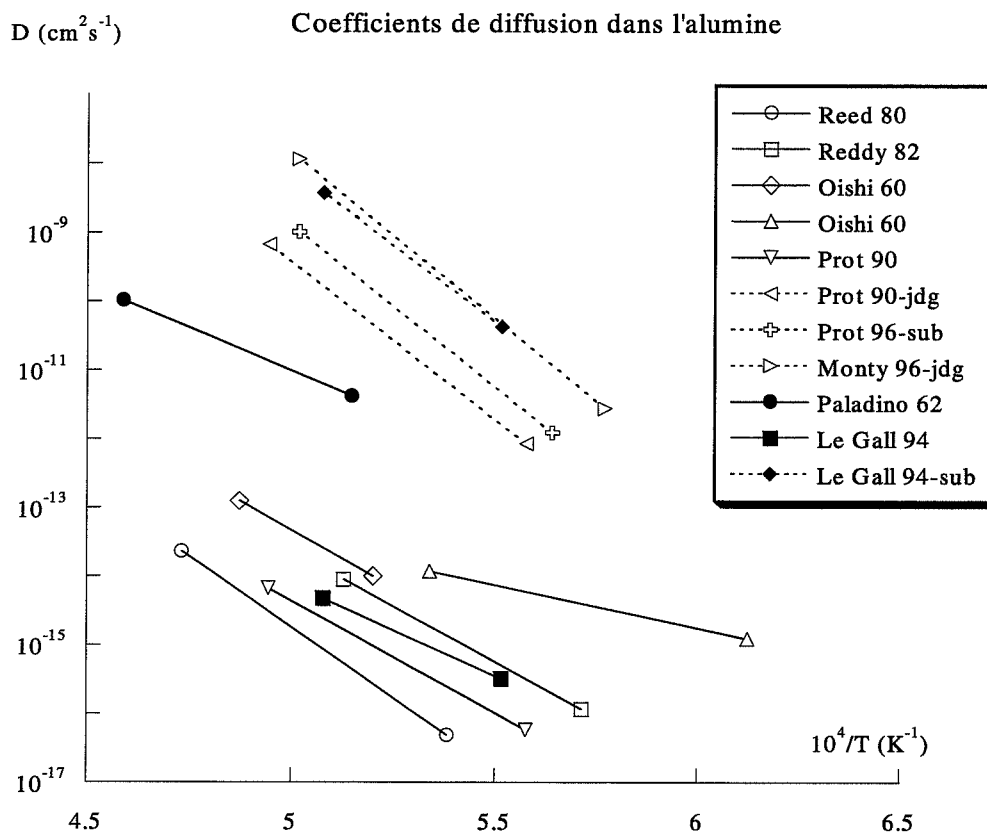


Figure I-8 : coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alumine.
traits pleins : diffusion en volume / traits pointillés : diffusion aux joints de grains (jdg) et sous-joints de grains (sub) / symboles creux : diffusion de l'oxygène / symboles pleins : diffusion de l'aluminium.

* traits pleins / symboles creux : **les coefficients de diffusion de l'oxygène en volume.** Ils présentent des disparités, attribuées aux différents traitements thermiques et chimiques subis par les échantillons selon Reed [REE80], Reddy [RED82], et Oishi [OIS60], ou au rôle des impuretés selon Monty [MON96]. Cependant, ils restent du même ordre de grandeur. D'autre part, les énergies d'activation correspondantes varient entre 582 et 786 kJ/mol.

* traits pointillés / symboles creux : **les coefficients de diffusion de l'oxygène aux joints de grains (jdg) et sous-joints de grains (sub).** L'énergie d'activation correspondant à ce mécanisme de transport est plus élevée : 877 à 921 kJ/mol. Selon Prot [PRO96], [PRO90] et

Le Gall [LEG94], les calculs d'enthalpies de migration des espèces aux joints de grains font intervenir un terme d'interaction avec l'environnement qui n'existe pas pour une diffusion en volume. En effet, les joints de grains et les dislocations sont souvent des régions où ségrègent les impuretés, ce qui modifie forcément les mécanismes de diffusion de la matière.

* traits pleins ou pointillés / symboles pleins : **les coefficients de diffusion de l'aluminium en volume ou aux sous-joints de grains.** Les résultats de Paladino [PAL62] et Le Gall [LEG94] sont les seuls à être vraiment différents. Cependant, Le Gall rappelle que les résultats de Paladino ont été obtenus à partir de polycristaux d'alumine, et non sur des monocristaux comme l'ensemble des autres résultats. Il suggère donc que la diffusion de l'aluminium mesurée par Paladino était relative à une diffusion apparente, et non pas une pure diffusion en volume.

Les auteurs ne s'accordent pas sur la nature du mécanisme de diffusion (type lacunaire ou interstitiel) mais considèrent que l'aluminium diffuse en volume et l'oxygène aux joints de grains. D'autre part, tous suggèrent qu'il s'agit d'un phénomène extrinsèque, contrôlé par les impuretés, et notamment le silicium.

Ainsi, Prot et al [MON96] et [PRO96] proposent la création du défaut complexe accepteur ($\text{Si}_{\text{Al}}^{\circ} + \text{O}_{\text{i}}''$). Dès lors, c'est la teneur en impuretés qui contrôle la concentration en oxygène interstitiel, l'espèce limitante pour la diffusion aux joints de grains. Par contre, l'aluminium ne rencontre pas de gêne à sa diffusion, et diffuse ainsi plus vite que l'oxygène aux joints de grains.

3-1-3-2. Les dopages de l'alumine

Quand un dopant est ajouté en solution solide, cela peut avoir plusieurs effets sur le frittage d'une pièce céramique :

- les coefficients de diffusion ou les énergies de surface peuvent être modifiés par la présence d'ajout, ce qui a des conséquences sur les lois de retrait.
- il peut également y avoir des répercussions sur le frittage dans le cas où une partie du dopant ne rentre pas en solution solide. En effet, la ségrégation aux joints de grains, ou l'apparition d'une seconde phase sont susceptibles de modifier la migration des frontières ou de créer de nouveaux chemins de diffusion.

Puisque la mise en solution solide d'un dopant cationique modifie les concentrations en défauts ponctuels, les mêmes auteurs cherchent à relier les mécanismes de diffusion lors du frittage aux défauts présents. A partir de leurs mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alumine dopée magnésium ou titane, Haneda et Monty [HAN89a] ont établi que ce sont les lacunes d'oxygène qui participent aux mécanismes de diffusion. Toujours à partir de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ ou $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$, Harmer et al [HAR79] et [HAR80] ont montré que l'effet de ces deux dopants est le même, c'est à dire l'obtention d'une densité finale supérieure à celle de l'alumine non dopée. Considérant que le procédé est contrôlé par la diffusion en volume de l'aluminium, ils ont proposé 2 mécanismes capables d'expliquer l'accélération de la diffusion des ions Al^{3+} lors du frittage :

- * l'insertion de Mg^{2+} dans l'alumine favorise la présence d' $\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$. Le frittage est alors accéléré par le mouvement des ions aluminium au travers de leurs positions interstitielles.
- * l'insertion de Ti^{4+} par contre favorise la présence de V_{Al}''' et le frittage est accéléré par un mécanisme de type saut de lacunes.

Certains auteurs ont également pu expliquer que le magnésium favorise le frittage de l'alumine en agissant sur l'élimination des pores. En effet, Mg_{Al} favorisant la présence de $\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$, la diffusion en volume est accélérée par le dopage. La vitesse d'élimination des pores est ainsi augmentée et les pores sont de plus petite taille. Leur mobilité est donc plus grande, ce qui empêche leur séparation d'avec les joints de grains, et conduit à une microstructure plus homogène. Ce point est particulièrement important du point de vue du céramiste car les déplacements de joints de grains, et donc le grossissement des grains influent notamment sur les propriétés mécaniques du solide.

3-1-3-3. Grossissement des grains.

La migration des frontières lors du frittage a tendance à drainer les espèces étrangères, impuretés ou dopants, aux joints de grains, conduisant ainsi au phénomène de ségrégation. Lorsque la teneur en espèce étrangère augmente encore, il peut se produire la précipitation d'une nouvelle phase, ou l'apparition d'une phase liquide. Ces dernières années, de nombreux auteurs ont relié l'apparition d'une phase liquide au grossissement exagéré des grains (voir chapitre II, § 3-1-2-2-2).

Lors du frittage le grossissement exagéré des grains est susceptible de s'opposer à la densification. Il s'agit d'un phénomène au cours duquel certains gros grains grossissent au détriment de petits grains. Ce processus est activé par la force motrice du frittage (diminution de l'énergie d'interface) mais parallèlement, on observe une séparation des pores et des joints

de grains. Ce dernier point est particulièrement défavorable au frittage car les pores se retrouvent alors piégés en position intragranulaire, et leur élimination devra se faire par un processus de diffusion en volume. Ainsi pour obtenir une densité finale élevée, il faut prendre garde au grossissement exagéré des grains, et pour cela, il faut favoriser les distributions homogènes en taille de grains et taille de pores. L'oxyde de magnésium est un ajout très utilisé dans ce sens pour le frittage de l'alumine comme nous l'avons vu au paragraphe précédent puisque son effet majeur est de diminuer l'anisotropie de l'alumine, et de conduire à des microstructures finales plus homogènes [HAN89b], [BAT89] et [BAE97].

3-1-4. L'analyse par dilatométrie.

Le dilatomètre utilisé pour les essais de cette étude est un appareil SETARAM TMA-92 qui permet une utilisation jusqu'à 1750°C avec son environnement alumine. Il permet en outre de réaliser les essais sous atmosphère contrôlée avec des balayages de gaz. Tous les essais sont effectués avec un balayage d'air reconstitué (80% N₂ / 20% O₂) à un débit de 0,9 L/h. Le programme de température utilisé pour réaliser les mesures est représenté sur la figure I-9.

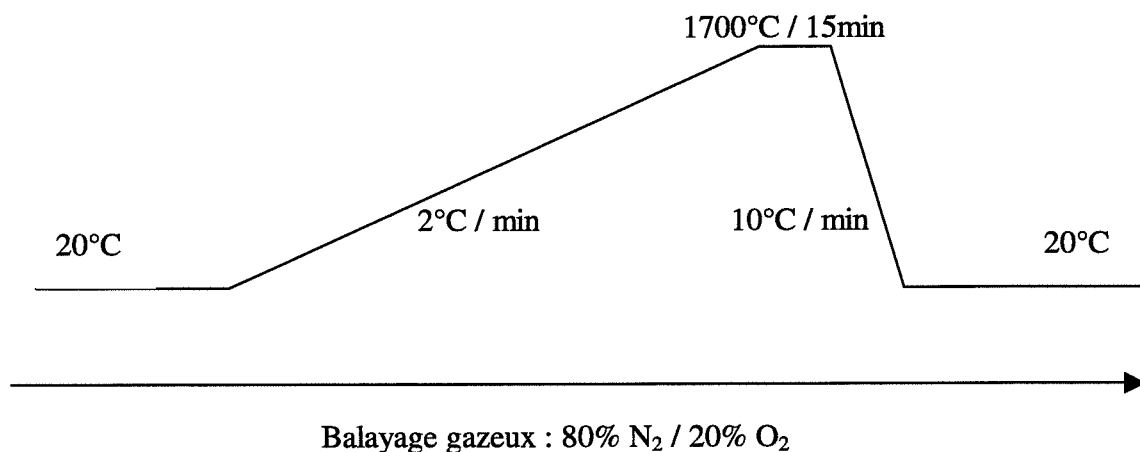


Figure I-9 : programme de température utilisé pour les analyses par dilatométrie.

Les échantillons se présentent sous la forme de pastilles cylindriques, de 8 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur. Elles sont obtenues par pressage uniaxial à 150 MPa sans aucun liant ni lubrifiant. Les mesures de densités à vert et finales sont calculées après mesure des dimensions du compact en prenant 3,97 comme valeur de densité théorique.

3-2. Analyse Thermique Différentielle (ATD).

Les températures de transition de phase $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ sont mesurées par Analyse Thermique Différentielle sous atmosphère contrôlée avec un appareil Setaram DTA 92. Cet appareillage a permis de déterminer les températures de transformation en fonction des deux atmosphères étudiées : O_2 et $\text{Ar} + 2\% \text{ H}_2$. Les mesures ont été réalisées sur les poudres d'alumine obtenues à l'issue du traitement thermique de 24 h à 600°C .

3-3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les photos de Microscopie Electronique à Balayage sont réalisées sur les échantillons frittés, après l'analyse dilatométrique uniquement. Les pastilles sont coupées dans la tranche et polies, puis subissent un recuit thermique sous air statique à 1650°C pendant 15 min pour révéler les joints de grains.

Le microscope utilisé est un appareil Jeol JSM 840, et les échantillons sont revêtus d'une couche d'or pour assurer la conduction électrique, et éviter l'accumulation des charges lors de l'observation.

3-4. Thermodésorption.

La thermodésorption est une technique de caractérisation de l'état de surface d'un solide, notamment des gaz qui sont chimisorbés à sa surface. Elle consiste à analyser à l'aide d'un spectromètre de masse les espèces désorbées par un solide lorsqu'on élève sa température sous vide.

Le schéma de l'appareillage est donné en figure I-10 : le solide est placé dans un tube en quartz où règne un vide secondaire. Le four assure une montée en température à la vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, et les espèces qui se désorbent sont ionisées au contact du filament du spectromètre de masse quadrupolaire (Balzers QMG-112A). A chaque masse correspond un ensemble de fragments ioniques représentatif de chaque espèce. Les espèces analysées et les masses des fragments majoritaires associées sont indiquées dans le tableau I-5.

Masse	18	31	64	30	36
Espèce	H_2O	EtOH	sulfates	nitrate	chlorures

Tableau I-5 : masses et espèces désorbées faisant l'objet de mesures de thermodésorption.

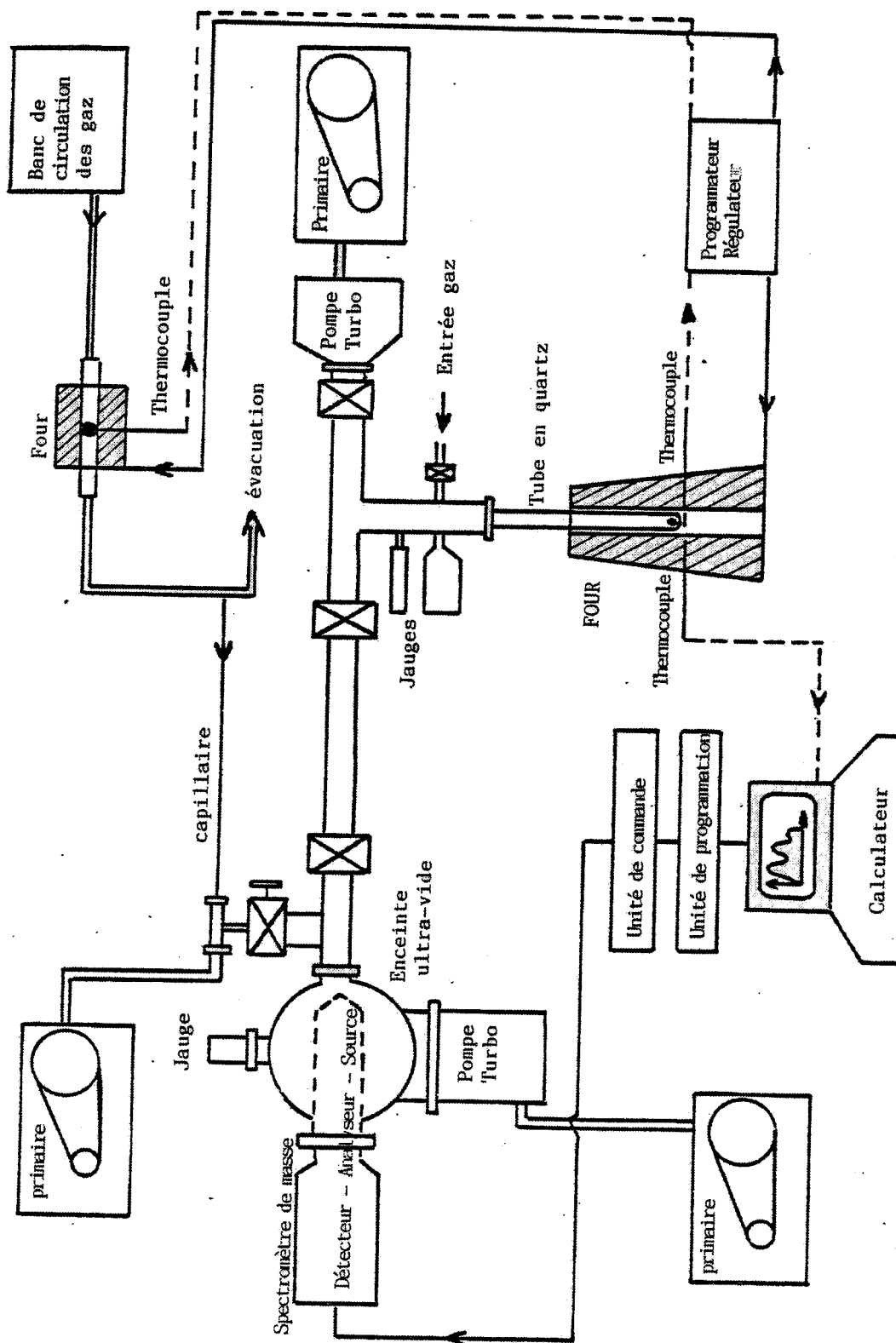


Figure I-10 : Appareillage de thermodésorption

4-. Bibliographie.

- [AKS93] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova
Preparation and Properties of α Al₂O₃:C
Radiation Protection Dosimetry, (1993), Vol 47 n°1/4, 159-164
- [AZO93] J. Azorin, J. Rubio, A. Gutiérrez, P. González, T. Rivera
Dosimetric characteristics and glow curve kinetic analysis of α Al₂O₃:C thermoluminescence detectors
Journal of thermal analysis, (1993), Vol 39, 1107-1116
- [BAE97] S.I. Bae, S. Baik
Abnormal Grain Growth of Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 80 [5] 1149-1156 (1997)
- [BAT89] C.A. Bateman, S.J. Bennison, M.P. Harmer
Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase.
J. Am. Ceram. Soc., 72 [7] 1241-1244 (1989)
- [BER93] *Chimie Physique du Frittage*, coordonnateur D. Bernache-Assollant, Ed Hermès, Paris 1993
- [FUR98] C. Furetta, P.S. Weng
Operational Thermoluminescence Dosimetry, Ed World Scientific Publishing Co, Singapore 1998
- [GIT65] G. Gitlesen, K. Motzfeldt
Point de fusion de l'alumine et observations connexes
Acta Chemica Scandinavica, (1965), 19, n°3, 661-669
- [GIT70] W.H. Gitzen
Alumina as a ceramic material, Ed par W.H. Gitzen, The American Ceramic Society, Ohio 1970
- [GRI94] R.W. Grimes
Solution of MgO, CaO and TiO₂ in α Al₂O₃
J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 378-384 (1994)
- [HAN97] Handbook of chemistry and physics, 78th Edition 1997-1998
- [HAN89a] H. Haneda, C. Monty
Oxygen Self-Diffusion in Magnesium- or Titanium-Doped Alumina Single Crystals
J. Am. Ceram. Soc., 72 [7] 1153-1157 (1989)
- [HAN89b] C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble
Effects of Chemical Inhomogeneities on grain growth and Microstructure in Al₂O₃.
J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] 10-136 (1989)
- [HAR79] M. Harmer, E.W. Roberts, R.J. Brook
Rapid Sintering of Pure and Doped α Al₂O₃
Trans Brit Ceram Soc, (1979), 78, 22-25
- [HAR80] M.P. Harmer, R.J. Brook
The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al₂O₃
J. Mat. Sci. 15 (1980), 3017-3024
- [IKU83] Y. Ikuma, R.S. Gordon
Effect of Doping Simultaneously with Iron and Titanium on the Diffusional Creep of Polycrystalline Al₂O₃
J. Am. Ceram. Soc, vol 66 [2] 139-147 (1983)
- [KRO57] M.L. Kronberg
Plastic deformation of single crystals of sapphire : basal slip and twinning

- Acta Met. 5 (1957) 507-524
- [KRO84a] F.A. Kröger
Defects related Properties of Doped Alumina
Solid State Ionics, (1984), 12, 189-199
- [KRO84b] F.A. Kröger
Defect Models for sintering and densification of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ and $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$
J. Am. Ceram. Soc, vol 67 [6] 390-392 (1984)
- [LEG94] M. Le Gall, B. Lesage, J. Bernardini
Self-Diffusion in $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. I. Aluminium Diffusion in Single Crystals
Philosophical Magazine A, (1994), Vol 70, n°5, 761-773
- [MAU94] Thèse de F. Mauss, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 0113CD (1994).
- [MOH77] S.K. Mohapatra, F.A. Kröger
Defect Structure of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ Doped with Titanium
J. Am. Ceram. Soc, Vol 60, [9-10], 381-387 (1977)
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (15-11-2000)
- [MON96] D. Prot, C. Monty
Self Diffusion in $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. II. Oxygen Diffusion in “undoped” single crystals
Philosophical Magazine A, (1996), Vol 73, n°4, 899-917
- [OIS60] Y. Oishi, W.D. Kingery
Self Diffusion of Oxygen in Single Crystal and polycrystalline Aluminium Oxide
J. Chem. Phys., (1960), Vol 33, n°2, 480-486
- [PAL62] A.E. Paladino, W.D. Kingery
Aluminium Ion Diffusion in Aluminium Oxide
J. Chem. Phys., (1962), Vol 37, n°5, 957-962
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 172 CD (1997).
- [PAP99] E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi
Influence of point defects on the thermoluminescence of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Application to dosimetry
Rad. Prot. Dos, (1999), Vol 84, n°1-4, p91-94
- [PRO90] D. Prot, M. Miloche, C. Monty
Oxygen Self Diffusion in Subboundaries of Alumina Single Crystals
Colloque de physique C1, supp au n°1, jan 90, tome 51, C1-1027
- [PRO96] D. Prot, M. Le Gall, B. Lesage, A.M. Huntz, C. Monty
Self Diffusion in $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. IV. Oxygen grain-boundary self diffusion in undoped and yttria-doped alumina polycrystals
Philosophical Magazine A, (1996), Vol 73, n°4, 935-949
- [RED82] K.P.R. Reddy, A.R. Cooper
Oxygen Diffusion in Sapphire
J. Am. Ceram. Soc., 65 [12] 634-638 (1982)
- [REE80] D.J. Reed, B.J. Wuensch
Ion Probe Measurement of Oxygen Self-Diffusion in Single-Crystal Al_2O_3
J. Am. Ceram. Soc., 63 [1-2] 88-92 (1980)
- [ROY68] S.K. Roy, R.L. Coble
Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide
J. Am. Ceram. Soc., 51 [1] 1-6 (1968)
- [VIJ98] D.R.Vij
Thermoluminescence, dans “Luminescence of Solids”, Ed par D.R.Vij, Plenum Publishing Corporation, New York 1998

[WAN80] H.A. Wang, F.A. Kröger
Chemical Diffusion in Polycrystalline $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
J. Am. Ceram. Soc., 63 [11-12] 613-619 (1980)

CHAPITRE II : INFLUENCE DU MODE D'ELABORATION DES POUDRES.

1. Méthode de dopage

1-1. Dopage par imprégnation à sec.

Cette méthode de dopage, dont les différentes étapes sont schématisées sur la figure II-1, permet d'utiliser la surface spécifique élevée de l'alumine γ ($110 \text{ m}^2/\text{g}$). Elle consiste à déposer à la surface de la poudre un sel de l'ion dopant mis en solution, puis à faire diffuser le cation dopant au sein de la matrice d'alumine au cours d'un traitement thermique approprié.

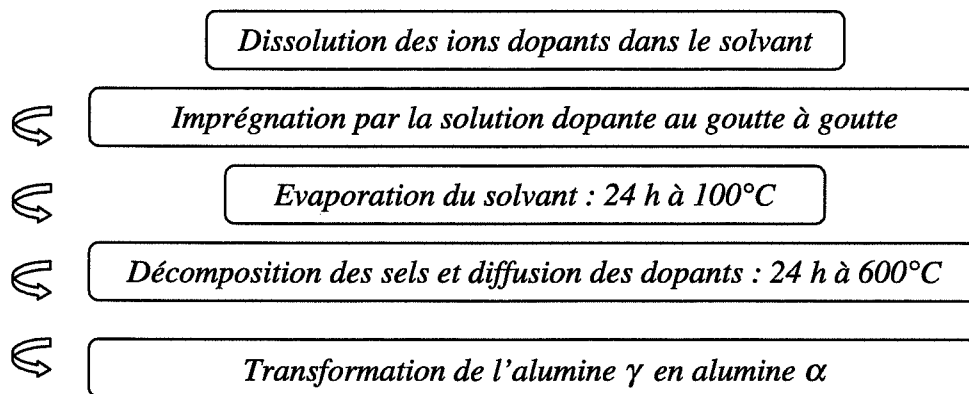


Figure II-1 : procédé utilisé lors du dopage de l'alumine par imprégnation à sec.

Les deux premières étapes du traitement thermique sont réalisées sous air ambiant. En revanche, l'étape de transformation de l'alumine γ en alumine α se fait sous atmosphère contrôlée avec un balayage d'oxygène pur ou d'argon hydrogéné à 2%. Par la suite les "calcinations oxydantes ou réductrices" feront référence à cette étape du traitement thermique. La transformation totale de $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ est assurée par une calcination de 2 heures ; le choix de la température de calcination fait l'objet du second paragraphe de ce chapitre.

Cette technique de dopage avait été utilisée par Papin [PAP97]. Toutefois, une solution dopante aqueuse ne permettait pas de caractériser l'effet des dopants sur le frittage. En effet, comme cela a déjà été mentionné par Dynys et Halloran [DYN81] sur de l'alumine broyée en milieu aqueux ou par Kitayama et Pask [KIT96] en dispersion colloïdale dans l'eau, les réactions entre l'eau et l'alumine conduisent à la formation d'agglomérats durs, néfastes à une étude de frittage. Cependant, ces mêmes études réalisées à partir d'une solution alcoolique conduisaient cette fois-ci à des agglomérats mous. Ce phénomène s'explique par analogie avec les résultats de Kaliszewski et Heuer [KAL90] dans le cas des poudres de zircone : lors de leur lavage par l'eau, il y a formation de liaisons hydrogène à la surface de ZrO_2

susceptibles de former elles-mêmes des ponts entre deux particules voisines et de conduire à l'apparition d'agrégats. Un lavage à l'alcool provoque également la formation de liaisons hydrogène à la surface de ZrO_2 , mais la gêne stérique occasionnée est plus importante avec l'éthanol qu'avec l'eau, ce qui empêche le rapprochement des particules entre elles. Dans le cas de l'alumine, des analyses ATD, ATG et de spectrométrie infrarouge (FT-IR) ont montré l'existence de telles liaisons, et leur évolution vers des structures de type formate [GRE74], [DYN81] et [VIG98].

D'autre part, une étude menée par Bagwell et Messing [BAG99] sur la cinétique de transformation de l'alumine γ en alumine α a montré qu'une atmosphère humide favorise le phénomène de "coarsening", et accélère ainsi la transformation. Une analyse ATD a donc été effectuée pour évaluer l'effet d'une solution dopante alcoolique sur les températures de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: le tableau II-1 permet de voir que l'effet de l'alcool est moins fort que celui de l'eau, et que la transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est retardée de 15°C lors d'une calcination sous atmosphère réductrice par rapport à une atmosphère oxydante.

Alumine	Atmosphère oxydante	Atmosphère réductrice
Pure	1280°C	1295°C
Imprégnée à l'eau	1240°C	1255°C
Imprégnée à l'éthanol	1260°C	1275°C
Imprégnée à l'éthanol et à l'acide chlorhydrique	1255°C	1270°C
Imprégnée à l'éthanol et à l'acide nitrique	1250°C	1265°C

Tableau II-1 : températures de transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesurées par ATD en fonction de la solution d'imprégnation et de l'atmosphère de calcination.

L'éthanol a donc été choisi comme solvant des solutions dopantes pour réaliser les dopages de cette étude car :

- * il ne retarde pas la transition de l'alumine γ en alumine α
- * il ne conduit pas à l'apparition d'agglomérats durs observés auparavant avec l'eau.

La méthode de dopage utilisée nécessite donc la mise en solution des cations dopants et de leurs anions : ZrCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, CaCl_2 et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Toutefois, afin de ne prendre en compte que l'effet du dopant cationique, la concentration en anions doit rester constante. Pour ce faire, la teneur en chlorures ou en nitrates est ajustée dans chacune des solutions dopantes par addition d'une quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique. Toutes les concentrations sont calculées en pourcentage cationique de dopant par rapport au nombre de moles d'aluminium Al^{3+} .

1-2. Contraintes liées à l'utilisation de l'éthanol.

Cette méthodologie n'est pas sans conséquence lorsque les solutions sont réalisées dans l'éthanol car les réactions chimiques entre les acides et les alcools sont nombreuses.

1-2-1. Réaction entre un alcool et un acide halogéné [VOL90].

Le traitement des alcools par un acide fort aboutit à leur protonation avec élimination d'une molécule d'eau. Les bromoalcane et les iodoalcane peuvent être obtenus par cette réaction à partir d'un alcool primaire. Par contre, l'ion chlorure est un nucléophile trop faible pour former les chloroalcane.

La technique de dopage utilisée qui nécessite la mise en solution conjointe d'un alcool primaire et d'acide chlorhydrique ne conduit donc pas à la déshydratation de l'éthanol.

1-2-2. Oxydation de l'éthanol par l'acide nitrique [VOL90].

Il s'agit d'une réaction exothermique et explosive qui conduit principalement à la formation de l'acétaldéhyde. Une chromatographie en phase gazeuse a permis de mettre en évidence la présence de cet aldéhyde dans la solution d'imprégnation, ainsi que d'autres composés issus de l'oxydation successive des produits formés. Toutefois, la concentration en nitrate reste pratiquement constante. La méthode d'imprégnation définie ci-dessus reste donc applicable.

Cependant, afin de s'affranchir des réactions entre l'alcool et l'acide, la concentration en anions a été limitée à 20000 ppm ce qui correspond à un dopage maximum de 10000 ppm en cations bivalent (calcium), de 6600 ppm en cation trivalent (cérium), et de 5000 ppm en cations tétravalent (zirconium et thorium).

D'autre part, toutes les solutions d'imprégnation contenant de l'acide nitrique sont réalisées dans la glace afin de limiter les risques d'explosion. L'imprégnation en elle-même est réalisée dans une cellule thermostatée à 10°C afin de limiter l'évaporation du solvant.

Enfin, le dopage par le cérium se fera dans des conditions particulières. En effet, le nitrate de cérium est un oxydant puissant qui risque de catalyser la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'acide nitrique [VOL90]. Pour cette raison, l'imprégnation se fera à partir d'une solution aqueuse, et non pas alcoolique. Par contre, comme il en a été fait mention au paragraphe précédent, ce procédé d'élaboration limite l'étude du dopage par le cérium à des expériences de thermoluminescence.

2. Influence de la température de calcination

2-1. 100°C-600°C

Les deux premières étapes du traitement thermique schématisé sur la figure II-1 servent à éliminer la solution d'imprégnation : évaporation du solvant et décomposition des sels de dopage (chlorures ou nitrates). Une analyse de thermodésorption a été menée afin de vérifier que le protocole utilisé est bien approprié. Les essais ont été réalisés sur trois alumines servant de référence :

- une alumine pure, non imprégnée.
- une alumine imprégnée par une solution d'éthanol et d'acide chlorhydrique.
- une alumine imprégnée par une solution d'éthanol et d'acide nitrique.

Les trois échantillons présentent une importante désorption d'eau à 200°C ainsi qu'une autre beaucoup moins intense relative aux ions sulfates au-delà de 800°C (figure II-2 et II-3). Ce résultat est expliqué par la voie d'obtention de l'alumine γ initiale : la voie alun permet de produire de l'alumine α très pure grâce à une mise en solution de sulfate d'ammonium et d'aluminium, suivie d'une précipitation et de lavages successifs. Cette méthode de production prévoit également un traitement thermique final à 880°C afin d'achever la désulfatation de l'alumine α [MAU94]. Cependant à l'issue de cette dernière étape il doit probablement rester des traces de sulfates qui sont à l'origine de la désorption que nous observons ici.

Sur les deux alumines imprégnées, l'éthanol est désorbé essentiellement à 200°C (figure II-4).

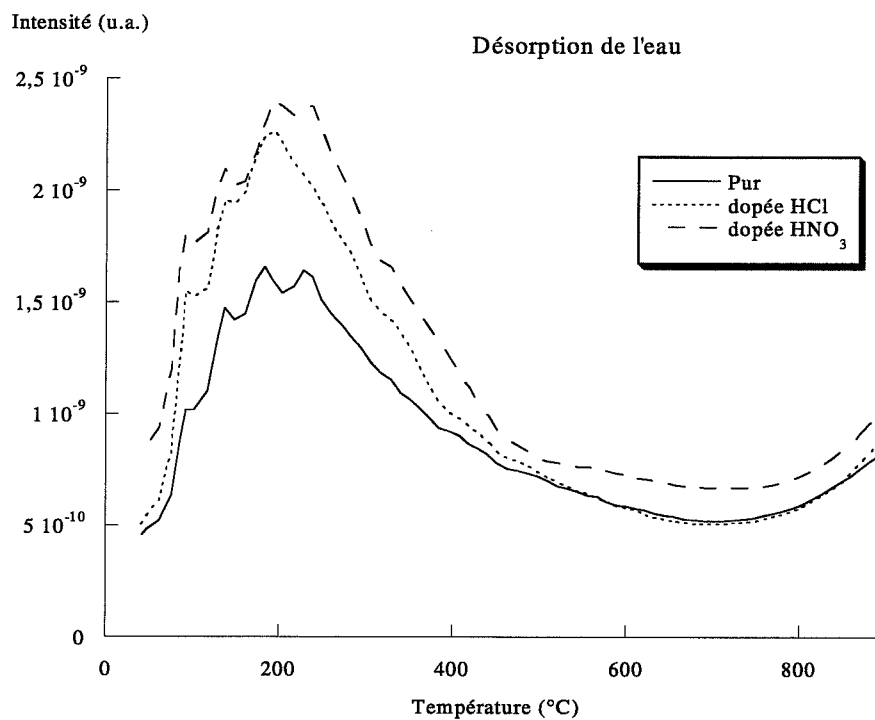


Figure II-2 : Thermodésorption de l'eau (masse=18)

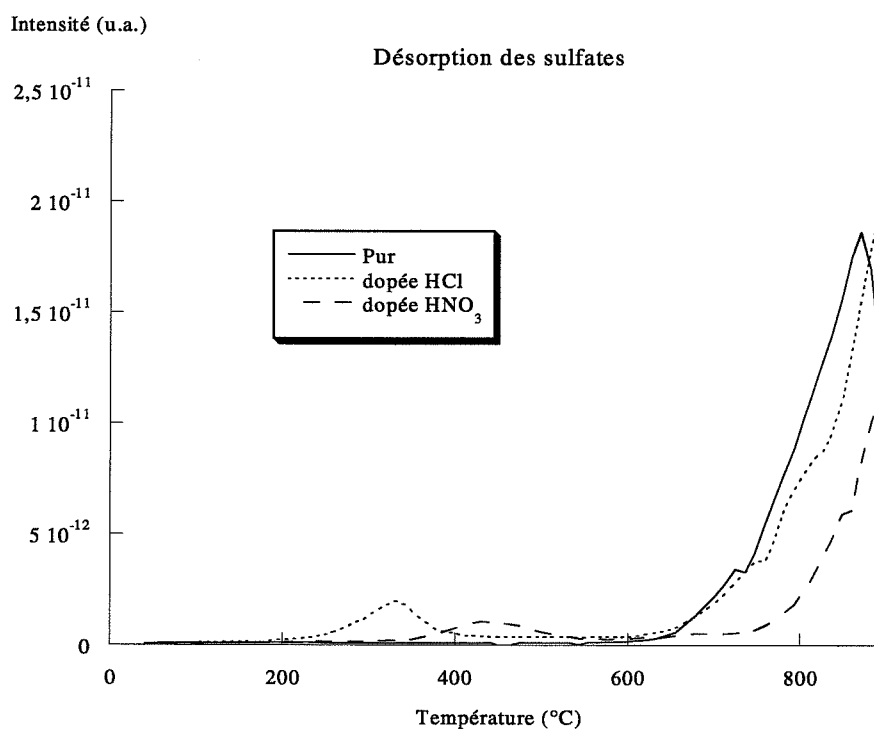


Figure II-3 : Thermodésorption des sulfates (masse=64)

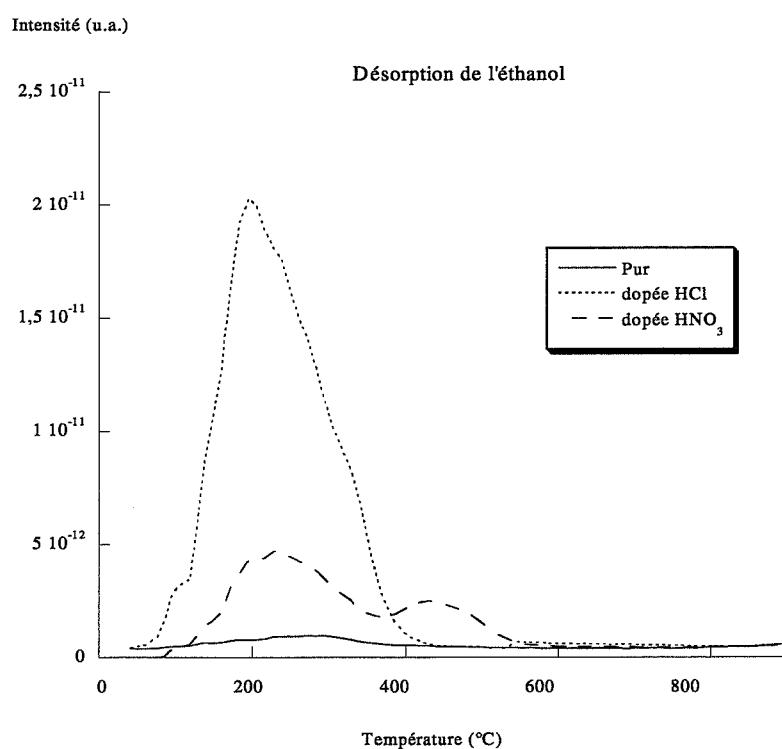


Figure II-4 : Thermodésorption de l'éthanol (masse=31).

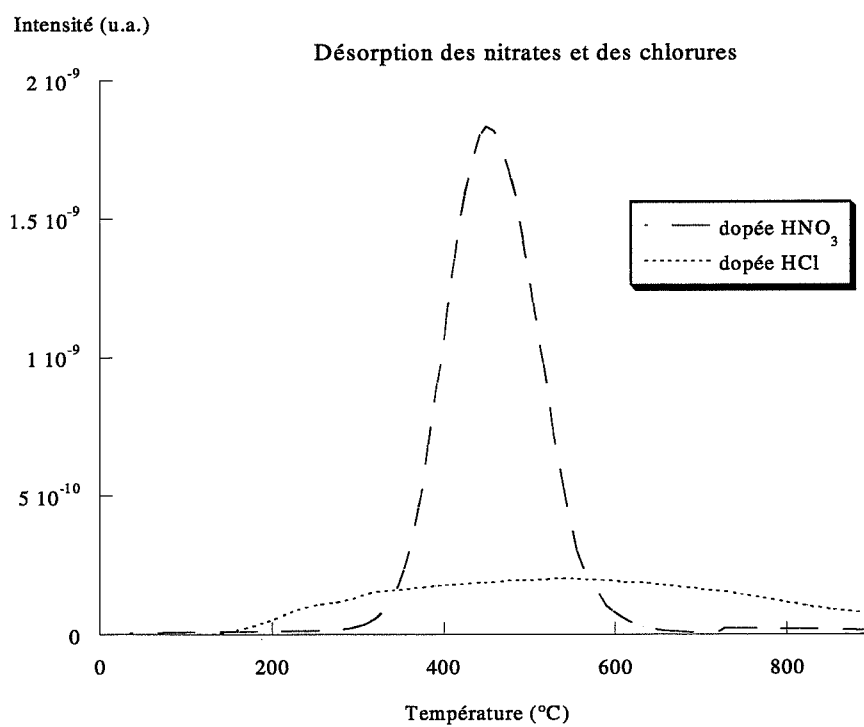


Figure II-5 : Thermodésorption des nitrates (masse=30) et des chlorures (masse=36).

La décomposition des nitrates se produit autour de 450°C comme le signal relatif à la masse 30 le montre sur la figure II-5. Le pic de désorption est très intense, de sorte que celui observé à la même température pour l'alumine imprégnée par une solution d'éthanol et d'acide nitrique sur la figure II-4 (masse=31 relative à l'éthanol) est probablement également du à la décomposition des nitrates.

La décomposition des chlorures est très différente (figure II-5) : le pic de désorption s'étend de 200°C à 900°C avec une intensité 9 fois plus faible que dans le cas des nitrates.

A l'issue des deux premières étapes du traitement thermique le solvant et les contre-ions sont éliminés.

2-2. Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$

Le choix de la température de calcination pour la dernière étape du procédé d'élaboration des poudres d'alumines est plus délicat car plusieurs facteurs, souvent contradictoires, doivent être pris en considération :

- la température doit être suffisamment élevée pour permettre une transformation totale de l'alumine γ en alumine α .
- la température doit être suffisamment basse pour limiter le préfrittage des poudres, afin de ne pas gêner l'étude par dilatométrie. En revanche, les cristallites doivent être suffisamment gros pour obtenir un signal de TL exploitable.

Une série d'essais a donc été réalisée sur des lots d'alumines pures, non imprégnées, et calcinées 2 heures à différentes températures. Il s'agissait ainsi de déterminer une température de compromis entre les 3 aspects cités précédemment : transformation complète en alumine α , limitation du préfrittage, et signal de TL intense.

2-2-1. Transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le tableau II-1 récapitule les températures de transformation de l'alumine γ en alumine α en fonction des solutions d'imprégnation et de l'atmosphère de calcination. Ces premiers résultats servent de référence, et montrent que la transformation a lieu entre 1250°C et 1275°C en fonction de la solution d'imprégnation et de l'atmosphère de calcination utilisées. Afin de tenir compte de ce phénomène, la calcination lors de la troisième étape du procédé d'élaboration des poudres devra être réalisée à une température supérieure à 1275°C.

Cependant, la présence de dopants cationiques modifiera très certainement les valeurs de température de transformation. La caractérisation par des mesures ATD des échantillons

dopés a permis de vérifier que, dans tous les cas, le pic exothermique relatif à la transformation de l'alumine γ en alumine α est situé à une température inférieure à 1350°C.

2-2-2. Frittage.

2-2-2-1. Résultats de dilatométrie.

Les figures II-6 et II-7 ainsi que les tableaux II-2 et II-3 permettent immédiatement de conclure qu'une température de traitement thermique élevée est défavorable au frittage de l'alumine pure quelle que soit l'atmosphère de calcination. En effet, dans le cas d'une température de calcination basse :

- le retrait démarre plus tôt. On observe ainsi un décalage de 100°C environ entre les aluminés calcinés à 1300°C et à 1450°C.
- la surface spécifique est d'autant plus élevée que la calcination est réalisée à basse température. Ce phénomène a des conséquences sur les densités finales obtenues après frittage qui sont supérieures dans le cas de calcinations à plus basse température, pour des valeurs de densité à vert sensiblement identiques.

Les importantes différences entre les valeurs de surface spécifique pour les différents échantillons ne sont pas dues à la présence d'agglomérats, mais à la taille des grains qui varie de 0.66 μm à 1.68 μm de rayon selon la température et l'atmosphère de calcination. D'autre part, les mesures de porosimétrie Hg réalisées sur ces échantillons ont révélé une distribution poreuse monomodale comme on peut le voir à la figure II-9 pour une calcination sous O_2 par exemple.

Température (°C)	Surface spécifique (m^2/g)	Densité à vert (%)	Densité finale (%)
1300	4.5	48.3	97
1350	2.9	47.6	95.4
1400	2.3	48.6	94.2
1450	1.8	48.7	92.2

Tableau II-2 : surfaces spécifiques et densités de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 en fonction de la température de traitement thermique.

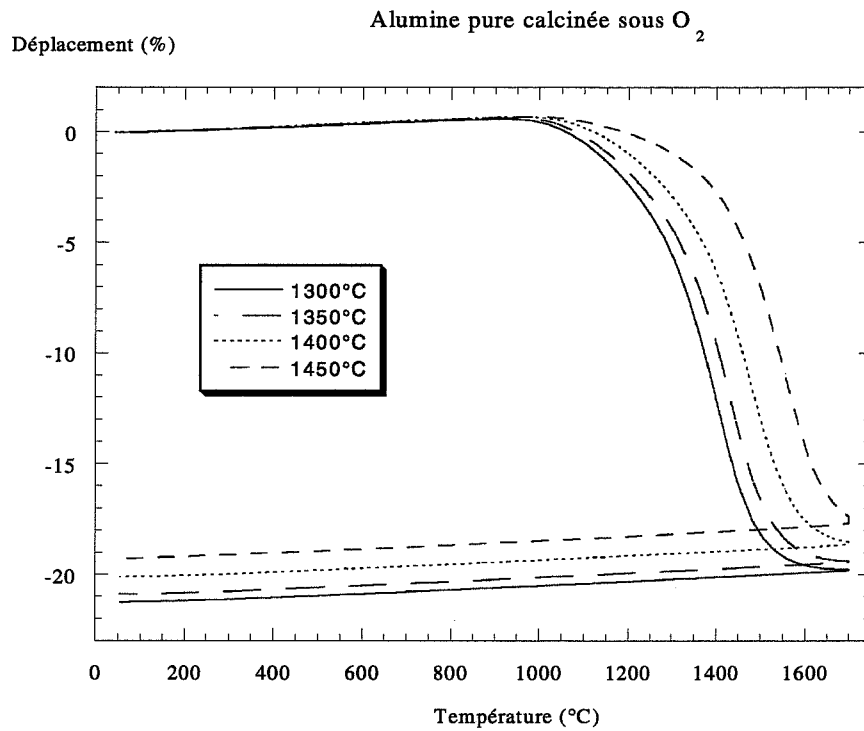


Figure II-6 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 en fonction de la température de traitement thermique.

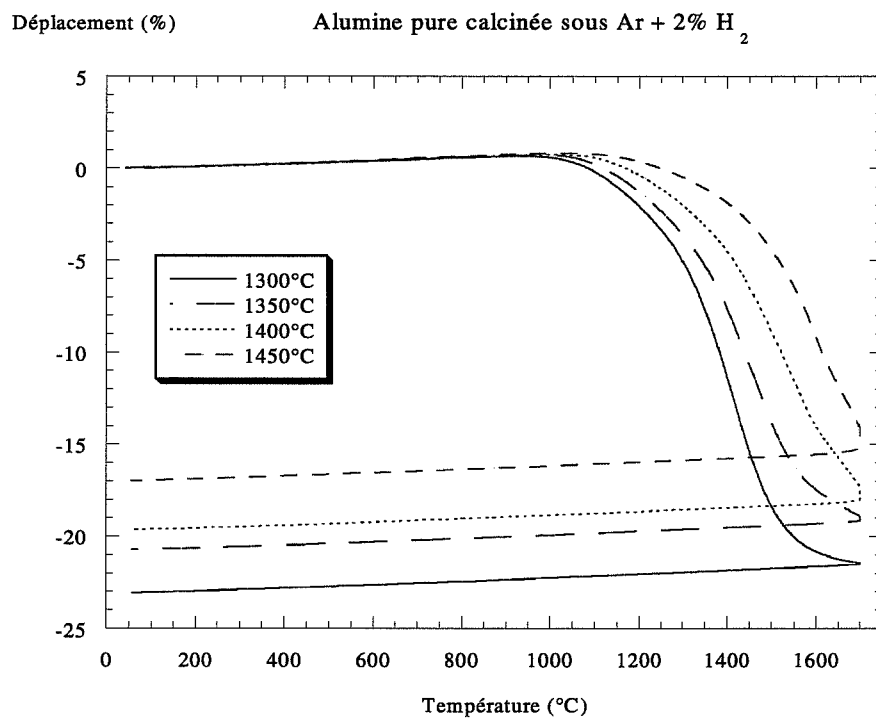


Figure II-7 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α pure préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ en fonction de la température de traitement thermique.

Température (°C)	Surface spécifique (m ² /g)	Densité à vert (%)	Densité finale (%)
1300	4.6	45.7	94
1350	3.5	48.3	94.2
1400	2.9	47.2	88.7
1450	2.5	46.5	78.3

Tableau II-3 : surfaces spécifiques et densités de l'alumine α pure préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ en fonction de la température de traitement thermique.

2-2-2-2. Epaulement basse température.

Un épaulement entre 1000°C et 1200°C est observé sur toutes les courbes de vitesse de frittage présentées sur la figure II-8.

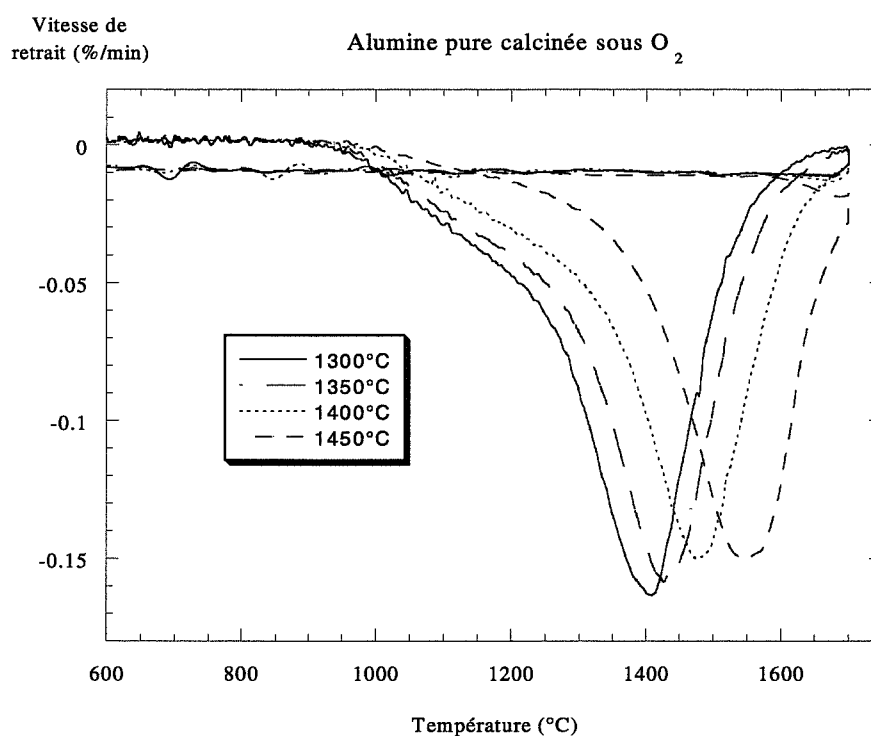


Figure II-8 : vitesse de retrait de l'alumine α pure préparée par calcination sous O₂ en fonction de la température de traitement thermique.

Ce phénomène a déjà été observé par plusieurs auteurs :

* Descemond a étudié l'influence de la présence de la phase γ sur le frittage de l'alumine α , et a montré que celui-ci se déroule en trois temps [DES91]. Tout d'abord, le frittage de la phase γ avec un premier pic de vitesse à partir de 900°C, puis la transformation de l'alumine γ en alumine α qui s'accompagne d'une diminution de la vitesse de retrait, et enfin le frittage du corindon. En fonction de la teneur en phase γ , le premier pic peut être détecté entièrement ou seulement sous la forme d'un épaulement.

* Legros et al [LEG99] ont également étudié l'effet de la présence de la phase γ sur le frittage de l'alumine. Les auteurs ont mis en évidence que la première densification n'est pas due uniquement à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Celle-ci s'accompagne d'un ré-arrangement des grains γ / α entre eux, lequel peut conduire à une microstructure plus homogène.

* Sato et Carry [SAT95] ont observé des épaulements semblables à ceux de cette étude autour de 1100°C sur des aluminés non dopés. Leurs poudres étaient constituées de particules de diamètre inférieurs à 0,1 μm ainsi que de très fines particules nanométriques. Les épaulements lors du frittage ont été attribués à la coalescence des particules entre elles.

Le comportement au début du frittage de l'alumine de cette étude est donc expliqué conjointement par le mécanisme de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, et par la morphologie de la poudre, sans pouvoir dire si l'une de ces trois explications est prédominante par rapport aux autres.

2-2-2-3. Relation entre frittage et distribution poreuse.

La figure II-8 montre également que le comportement au frittage est modifié par la température de traitement thermique car lorsque celle-ci augmente, le pic de vitesse de frittage se décale vers les hautes températures. L'effet de la température de calcination se manifeste sur la morphologie des poudres, et en particulier sur la surface spécifique de l'alumine α . Plusieurs auteurs ont cependant fait apparaître que la distribution poreuse dans un compact est une valeur plus pertinente que la surface spécifique de la poudre pour expliquer son comportement au frittage ([DUB89], [ROO85] et [DOG86]).

Ils ont expérimentalement montré les liens existants entre les tailles de pores, les vitesses de retrait et les températures de retrait maximum pour différentes poudres (3Y-TZP, ZrO_2 stabilisée par Ca, TiO_2), et arrivent aux conclusions suivantes :

- à une température donnée, la vitesse de frittage est d'autant plus grande que la taille des pores est petite.
- le frittage démarre plus tôt pour des échantillons dont le rayon des pores est plus petit, et la vitesse de retrait maximum est atteinte à une température inférieure.
- pour une distribution poreuse faisant apparaître des pores inter-agglomérats et intra-agglomérats, le premier pic de frittage correspond à l'élimination des pores intra-agglomérats.

La corrélation entre les distributions poreuses et les vitesses de retrait pour des alumines pures préparées par calcination à 1300°C, 1375°C et 1450°C sous atmosphère oxydante peut être observée sur les courbes des figures II-9 et II-10. Les deux premières conclusions sont bien vérifiées lors de ces essais. D'autre part, l'allure des pics de frittage correspond à une distribution poreuse monomodale comme cela est révélé sur ces échantillons par des mesures de porosimétrie Hg.

Le choix de la température de calcination est donc assez délicat du point de vue du frittage des poudres. En effet, il faut tenir compte de la distribution poreuse du compact, du degré de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, ainsi que des éventuels ré-arrangements des particules entre elles. Cependant, l'étude de dilatométrie ne devrait pas être faussée si l'on prend soin de minimiser l'effet du premier épaulement. Pour ce faire, la calcination des poudres devra être réalisée à une température minimum de 1400°C.

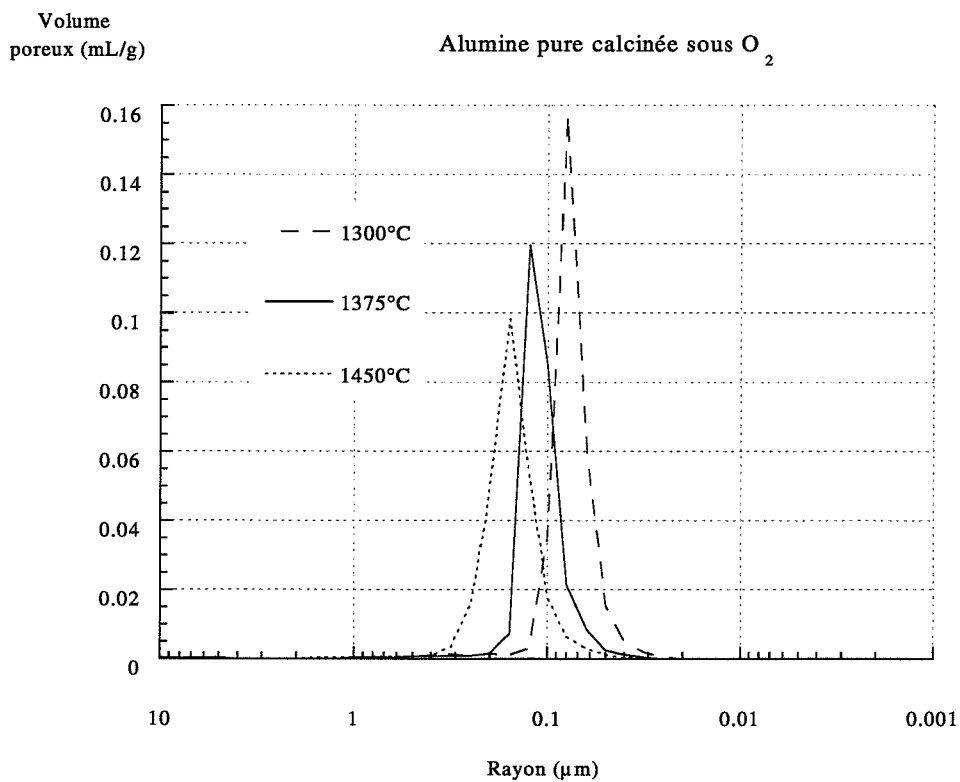


Figure II-9 : distribution poreuse de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 en fonction de la température de traitement thermique.

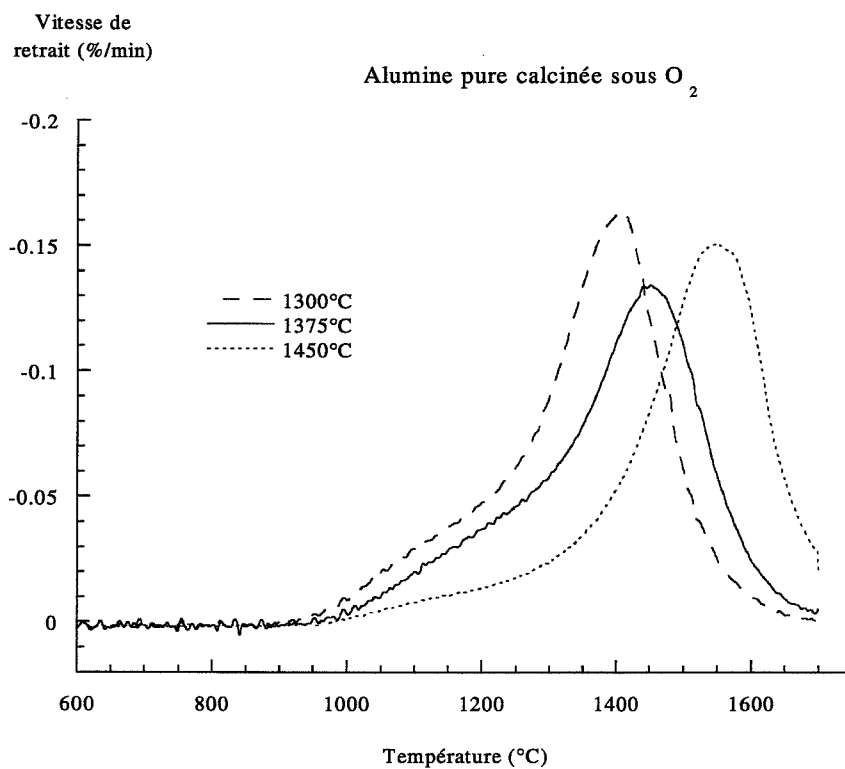


Figure II-10 : vitesse de retrait de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 en fonction de la température de traitement thermique.

2-2-3. Thermoluminescence.

L'influence de la température de calcination des poudres d'alumine a déjà été étudiée [PAP97]. Il a été établi que les signaux de TL sont d'autant plus intenses que la température de traitement thermique est élevée, et ce pour deux raisons :

- L'augmentation de la taille des cristallites avec la température de calcination améliore la cristallisation du solide, donc les propriétés d'absorption-émission des rayonnements par la matière, et ainsi la TL.
- L'agitation thermique, la diffusion des espèces et les échanges solide-gaz sont favorisés par un traitement thermique à haute température. Ainsi, la concentration en défauts ponctuels créés par l'atmosphère de calcination (oxydante ou réductrice) augmente avec la température, ce qui a pour conséquence d'amplifier la TL des pics concernés par ces défauts.

La figure II-11 montre effectivement que la TL est d'autant plus intense que la température de traitement thermique est élevée dans le cas des alumines calcinées sous atmosphère oxydante. Ce phénomène est également vérifié dans le cas d'une calcination sous atmosphère réductrice, cependant, les intensités de TL sont beaucoup plus faibles. La figure II-12 permet de comparer la TL de deux alumines pures préparées par calcination à 1450°C sous O₂ ou sous Ar + 2% H₂.

Le procédé d'élaboration de l'alumine α doit permettre simultanément d'étudier l'aptitude au frittage des poudres, et de caractériser les défauts ponctuels par TL. Pour réaliser cet objectif, l'intensité de TL des échantillons préparés par calcination sous balayage d'argon hydrogéné doit être la plus importante possible. C'est pour cette raison que la température de calcination de 1450°C a été choisie : elle conduit à l'intensité de TL la plus forte sous Ar + 2% H₂, et elle répond aux critères énoncés aux paragraphes précédents.

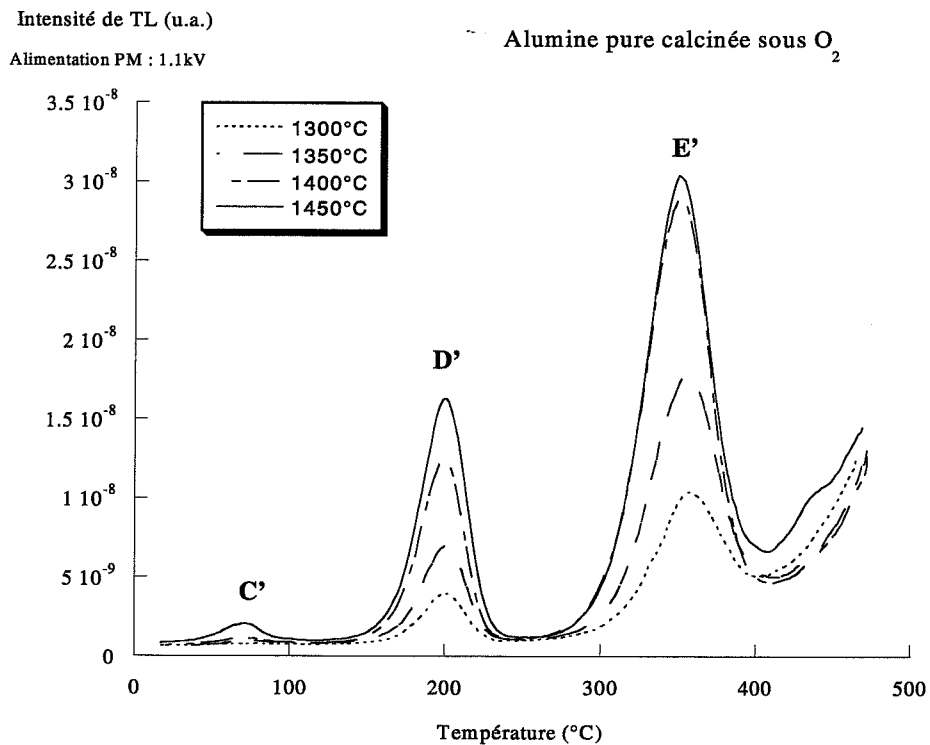


Figure II-11 : courbes de TL de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 en fonction de la température de traitement thermique.

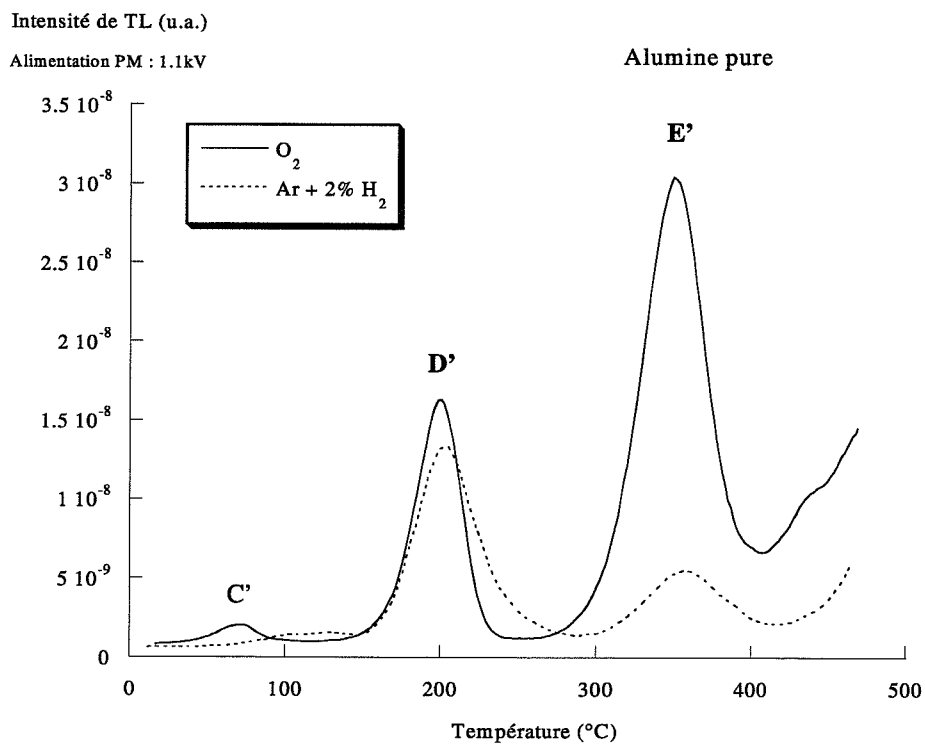


Figure II-12 : courbes de TL de l'alumine α pure préparée par calcination à 1450°C en fonction de l'atmosphère de traitement thermique.

3. Influence de l'atmosphère de calcination

3-1. Influence de l'atmosphère de calcination sur le frittage

3-1-1. Résultats de dilatométrie.

Deux échantillons d'alumine non imprégnée préparée par calcination sous atmosphère réductrice ou oxydante ont été analysés par dilatométrie. Les résultats reportés aux figure II-13 et II-14 permettent tout de suite de voir l'effet négatif d'une préparation des poudres par calcination sous Ar + 2% H₂ sur l'aptitude au frittage de l'alumine :

- le démarrage du frittage est retardé de 50°C environ.
- la vitesse de frittage est inférieure pour une poudre préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ (12,5% par rapport à 15% sous O₂).
- les densités à vert et finales sont inférieures, bien que les valeurs de surface spécifique soient plus élevées (tableau II-4).

Atmosphère	Surface spécifique	Densité à vert	Densité finale
O ₂	1,8 m ² /g	48,8 %	92,2 %
Ar + 2% H ₂	2,5 m ² /g	46,5 %	78,3 %

Tableau II-4 : surface spécifique et densités de l'alumine en fonction de l'atmosphère de préparation des poudres.

3-1-2. Vitesse de frittage des poudres préparées par calcination sous Ar + 2% H₂.

Outre un frittage globalement moins bon que sous O₂, une atmosphère de calcination réductrice lors de la préparation des poudres d'alumine α conduit à un pic de vitesse de frittage d'allure très différente. En effet, celui-ci semble en réalité se décomposer en deux pics distincts, et seule une partie du second pic est visible sur la figure II-14. En effet, le second pic s'étend au-delà de 1700°C qui est la température maximale de l'analyse de dilatométrie. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène : l'état d'agglomération de la poudre, et la présence d'une seconde phase pendant le frittage.

Déplacement (%)

Frittage de l'alumine pure

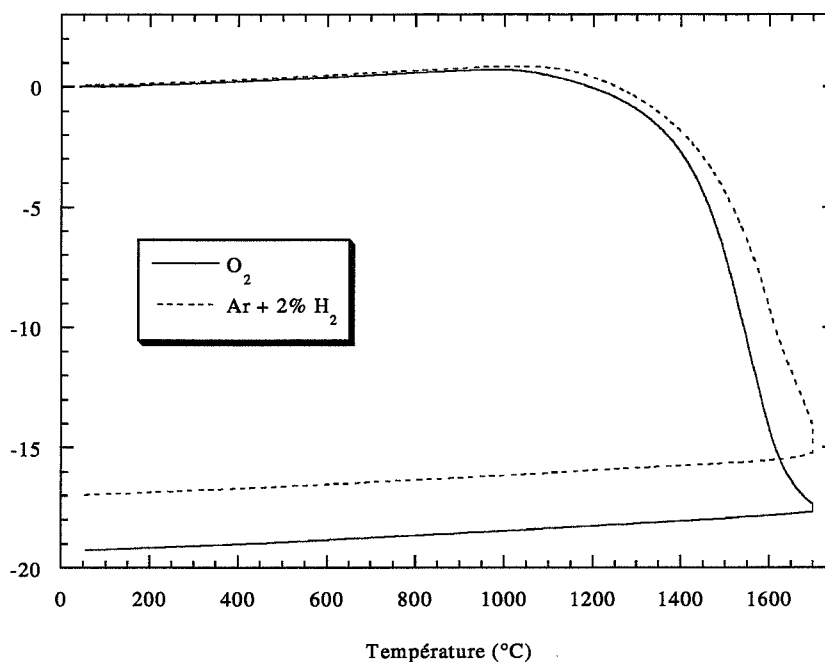


Figure II-13 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α pure préparée par calcination à 1450°C en fonction de l'atmosphère de calcination.

Vitesse de
retrait (%/min)

Vitesse de frittage de l'alumine pure

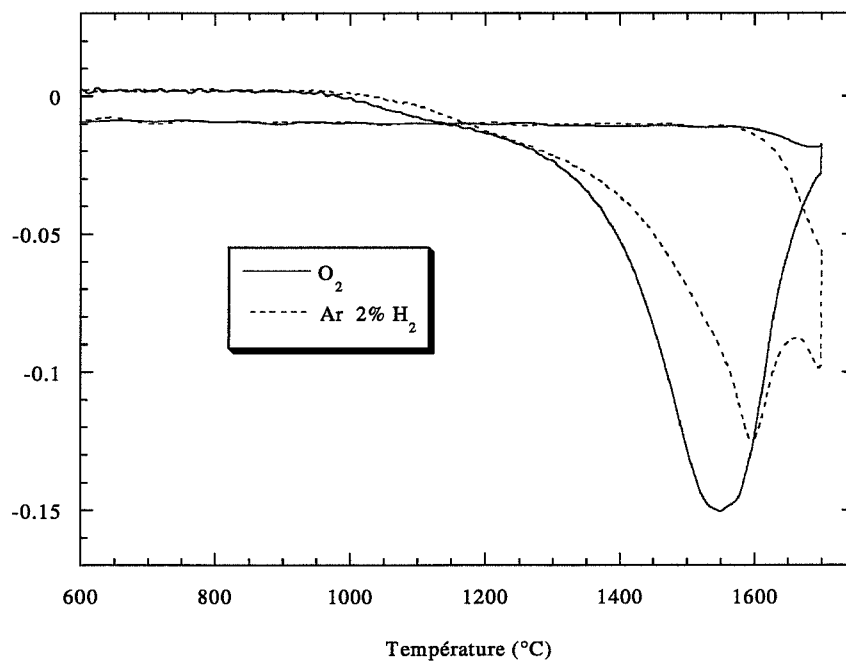


Figure II-14 : vitesse de retrait de l'alumine α pure préparée par calcination à 1450°C en fonction de l'atmosphère de calcination.

3-1-2-1. Etat d'agglomération.

Dynys et Halloran [DYN82], [HAL84] et [DYN84] ont étudié l'influence des agglomérats sur l'aptitude au frittage de poudres d'alumine α obtenues par la voie alun. Ils ont d'abord montré que la structure vermiculaire de l'alumine α issue de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, est sujette au phénomène de "coarsening". Celui-ci conduit ensuite à un état d'agglomération de la poudre qui provoque une gêne à la densification de l'alumine : les zones agglomérées frittent normalement tandis qu'il n'y a pas de force motrice au frittage dans les zones inter-agglomérats. Ces deux phénomènes simultanés entraînent une séparation du squelette dans le compact, et aboutissent à une microstructure finale hétérogène [DYN84]. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour les aluminas purs de cette étude comme le montrent les photos MEB de la figure II-15.

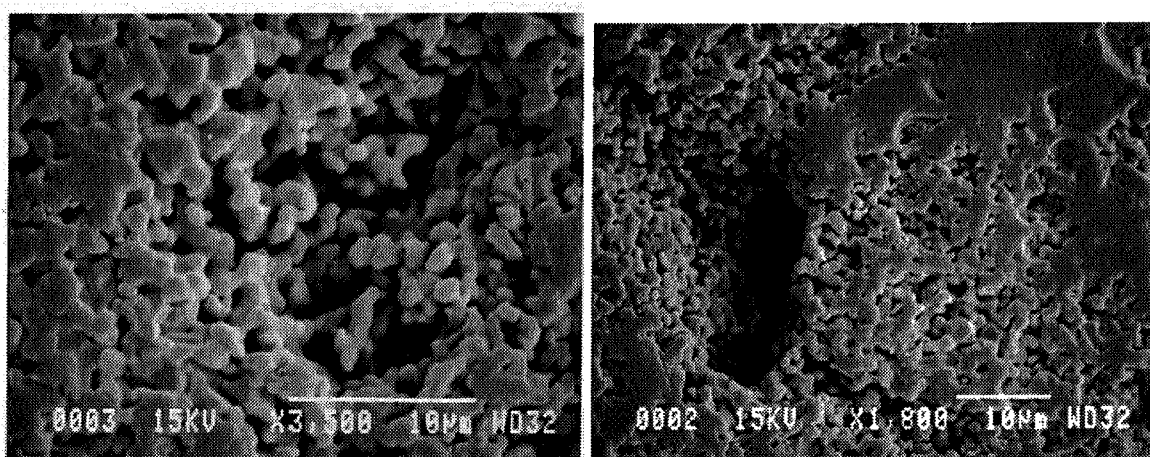


Figure II-15 : microscopie électronique à balayage des frittés obtenus à partir d'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 .

D'autre part, l'analyse granulométrique de ces mêmes échantillons fait apparaître deux tailles de grains, l'une étant relative à des agglomérats mous (détruits par les ultra-sons) autour de $250 \mu m$: figure II-16.

Cependant ces observations, valables pour les deux atmosphères de calcination, ne permettent pas d'attribuer l'allure particulière des pics de frittage des aluminas préparées par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ à un effet de l'agglomération de la poudre.

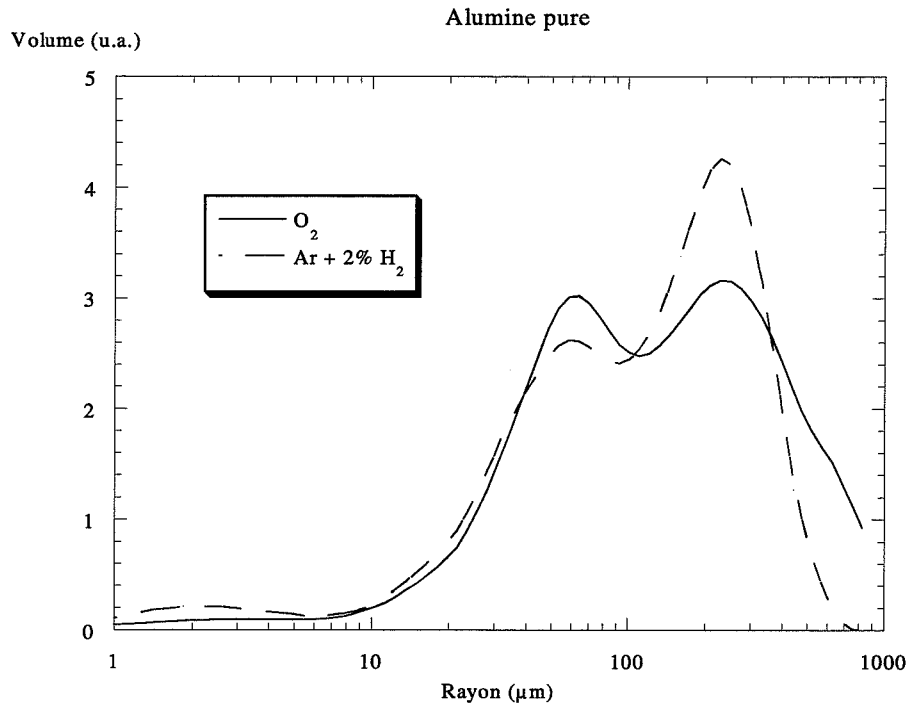


Figure II-16 : distribution granulométrique de la poudre d'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 ou sous $Ar + 2\% H_2$.

3-1-2-2. *Présence d'une seconde phase.*

Jusqu'à présent, nous avons envisagé que le frittage des aluminas α pures obtenues par calcination sous O_2 et sous $Ar + 2\% H_2$ se faisait simplement en phase solide, et ne concernait que les espèces chimiques Al et O. Cependant, il faut également considérer la possibilité que les impuretés interviennent dans les mécanismes de frittage. Dès lors, leur effet peut différer selon l'atmosphère de préparation des poudres, c'est à dire selon leur degré d'oxydation, et se manifester par des ségrégations aux joints de grains, ou même un frittage avec la présence d'une phase liquide.

3-1-2-2-1. *ségrégation aux joints de grains.*

Dans les céramiques, la ségrégation aux joints de grains peut se définir comme une variation locale de la composition en espèces chimiques de la phase initiale, sans formation d'une nouvelle phase. Celle-ci n'apparaît que lorsque la concentration en soluté devient trop grande et que le joint de grain est sursaturé. Plusieurs facteurs liés aux déformations cristallographiques contribuent à la ségrégation aux joints de grain, comme par exemple les effets d'encombrement stérique engendré par la présence d'une impureté dans un réseau hôte.

Ces 10 dernières années, de nombreuses études ont relié les limites de solubilités aux joints de grains d'espèce dopantes (Y, Zr, Ca, Mg) à la taille des grains de la matrice d'alumine [GRU93], [LOU99], [BAI91] et [BAE93]. Les auteurs ont conclu que la croissance des grains pendant le frittage draine le soluté vers les frontières, produisant ainsi un enrichissement important du joint de grain en espèce dopante.

Ainsi Carry et al [SAT96], [LEG02] et [HER02] ont travaillé sur l'alumine co-dopée par l'yttrium et le magnésium, et dopée par le titane. Comme dans le cadre de cette étude, ils ont observé des courbes de vitesse de frittage d'allures singulières avec la présence d'un pic « anormal » avant celui relatif au frittage de l'alumine α . Pour les deux dopages, la présence de ce nouveau pic de vitesse a été expliquée par la précipitation d'une nouvelle phase aux joints de grain et aux joints triples quand ceux-ci deviennent sursaturés en cations dopants (grenat d'yttrium ou spinelle Al_2TiO_5). Les auteurs ont montré que la présence de ces deux phases favorise la densification de l'alumine, mais que l'effet des deux dopants est différent du point de vue de la vitesse de frittage :

- L'augmentation de la teneur en titane diminue la température de précipitation de Al_2TiO_5 car la limite de solubilité de Ti aux joints de grain est atteinte pour une taille de grains inférieure.
- Le dopage par l'yttrium retarde le frittage de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ car plus la teneur en Y^{3+} est importante, plus le pic de vitesse se décale vers les hautes températures.
- La présence de titane accélère le frittage de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ par rapport à celui de l'alumine non dopée, mais aucune évolution n'est observée avec la teneur en dopant.

Les mécanismes présentés ci-dessus ont été étudiés dans le cas de dopages, mais peuvent très bien s'appliquer aux impuretés de l'alumine. Dans cette hypothèse, les impuretés concernées seraient celles présentant plusieurs degrés d'oxydation, donc celles susceptibles d'expliquer un frittage différent quand l'alumine est préparée sous atmosphère oxydante ou réductrice. Selon les résultats du tableau I-1, il pourrait alors s'agir du fer, du titane, du manganèse, du cuivre, du cobalt ou du chrome.

3-1-2-2-2. Présence d'une phase amorphe.

Les études sur le grossissement exagéré des grains d'alumine α ont amené leurs auteurs à mettre en évidence la présence d'une phase amorphe aux joints de grains. Il s'agissait essentiellement du cas des grains en forme de *plaques* (ou *platelike*) selon la terminologie adoptée par Song et Coble [SON90a] :

- longueur supérieure à 100 μm
- rapport d'aspect supérieur à 5
- les bords parallèles à l'axe le plus long sont droits

Baik et al [BAE97] ont particulièrement étudié le cas de l'alumine pure ou dopée au calcium. Ces auteurs ont relié la présence d'un film fin de phase liquide d'alumino-silicate de calcium au grossissement exagéré des grains. Le rôle du silicium comme facteur extrinsèque à l'apparition d'un film liquide, puis par la suite au grossissement exagéré des grains est également proposé par Handwerker et al [HAN89b]. Dans ce travail, les auteurs observent qu'un dopage par MgO empêche l'apparition du film liquide, et considèrent que Mg^{2+} augmente la solubilité de Si^{4+} par compensation mutuelle de charge. Cependant, les effets du magnésium sur l'apparition d'une phase liquide, responsable du phénomène de grossissement exagéré des grains, est encore sujet à controverses : Song et Coble [SON90a] et [SON90b] constatent par exemple la présence de phase liquide à la surface de grains non exagérément grossis d'alumine dopée par MgO. Ils sont ainsi amenés à identifier plusieurs facteurs nécessaires au grossissement anormal des grains dans l'alumine α :

- un co-dopage par 2 dopants de valence différente, l'un de valence supérieure à l'ion aluminium, et l'autre de valence inférieure.
- une distribution en taille de grains resserrée, avec une taille moyenne petite au début du grossissement exagéré.

Pourtant, une récente étude de Dakschöbler et al [DAK02] à partir d'alumine α de pureté supérieure à 99.995% a montré qu'un dopage par le lanthane conduit à un grossissement exagéré. La présence d'une phase secondaire de faible épaisseur composée de La, Si et Al à la frontière des grains a également été observée par MET.

Si cette phase reste encore mal définie, et son origine encore mal identifiée, les auteurs s'accordent néanmoins pour dire que dès lors qu'elle existe, même sous la forme d'une fine pellicule, elle favorise le grossissement exagéré des grains selon la direction de l'axe le plus long [SON90a], [BAE97]. Par la suite, Hong et Kim [HON01] montrent que le grossissement anormal des grains n'apparaît que lorsque la teneur en phase liquide est limitée. En effet, lorsque celle-ci augmente, le nombre de grains dont la croissance est anormale augmente également, mais lorsque ces grains se rencontrent, le processus est stoppé et la distribution redevient plus homogène. Ils concluent donc que le grossissement exagéré des grains est contrôlé par la teneur en impuretés responsables de la formation de la phase liquide (Ca, Si, Ti).

Les dopants ou impuretés considérés dans ces essais étaient le magnésium, le calcium, le silicium, le sodium, le baryum ou le strontium. A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur les autres impuretés que le silicium présentes dans l'alumine γ de ce travail. Cependant, il ne faut pas écarter l'hypothèse que des mécanismes similaires pourraient expliquer l'allure singulière des courbes de vitesse de frittage présentées ici. En effet, l'apparition d'une phase, qu'elle soit liquide, visqueuse ou amorphe, changerait complètement les mécanismes de diffusion et donc la cinétique de frittage. Encore une fois, les espèces chimiques incriminées sont bien les impuretés car ces phénomènes sont observés sur l'alumine non dopée. D'autre part, la différence de comportement au frittage entre les alumines préparées par calcination sous des atmosphères différentes s'expliquerait par un degré d'oxydation différent de l'impureté.

3-1-2-3. Nature du pic de vitesse.

A l'heure actuelle, nous ne pouvons pas nous prononcer définitivement sur l'origine de l'allure irrégulière du pic de frittage. Cependant, l'hypothèse qu'une ou plusieurs impuretés en présence dans la phase γ - Al_2O_3 soit la cause de ce phénomène reste la plus probable.

D'autre part, la nature elle-même du pic de vitesse est mal définie :

- soit la vitesse de retrait lors du frittage présente deux pics distincts, et relatifs à des mécanismes de densification différents.
- soit elle ne se compose que d'un pic unique. Celui-ci présenterait alors une discontinuité sous la forme d'une diminution de la vitesse de retrait.

3-2. Influence de l'atmosphère de calcination sur la TL.

Nous avons vu au paragraphe 2-2-3, figures II-11 et II-12, que l'atmosphère de calcination des poudres a un effet sur les intensités de TL des alumines pures. Ce phénomène s'explique de deux manières :

Par la morphologie de la poudre : la surface spécifique de l'alumine est supérieure pour un traitement thermique réducteur, ce qui implique des tailles de grains inférieures, et donc une intensité de TL plus faible que sous O_2 (tableaux II-2 et II-3).

Par la nature des défauts ponctuels créés lors des calcinations : qu'ils interviennent en tant que défaut piège ou centre de recombinaison, ils sont à l'origine même du phénomène de TL. Leur présence a donc une forte influence [PAP96].

Le tableau II-5 indique les défauts ponctuels *intrinsèques* dont la présence est favorisée en fonction de l'atmosphère de calcination. Par exemple les centres F (lacunes d'oxygène) interviennent fréquemment comme centre de recombinaison ; or ils sont défavorisés sous atmosphère oxydante.

Atmosphère	Défaut intrinsèque
O ₂	V _{Al} ^{'''} / O _i ^{''}
Ar + 2% H ₂	V _O ^{°°} / Al _i ^{°°°}

Tableau II-5 : défauts ponctuels intrinsèques de l'alumine favorisés par différentes atmosphères de traitement thermique.

Mais l'effet de l'atmosphère de calcination est plus important encore en ce qui concerne les défauts ponctuels *extrinsèques*, dopants ou impuretés. Ainsi les éléments comme le titane, le fer ou le chrome sont connus pour leurs rôles dans les mécanismes de TL de l'alumine α [MOL00]. Ces impuretés sont susceptibles de changer de degré d'oxydation avec l'atmosphère, donc de modifier les réponses de TL.

3-2-1. Rôle du chrome dans les mécanismes de TL.

Le chrome est une des impuretés les plus connues dans l'alumine puisqu'il est à l'origine de la coloration rouge du rubis. En coordinance 6 il présente plusieurs degrés d'oxydation possibles : 6-4-3-2.

3-2-1-1. Irradiation du solide.

Des mesures d'absorption optique sur des alumines pures et dopées au chrome ont amené plusieurs auteurs à penser que le Cr³⁺ change de valence lors de l'étape d'irradiation par des rayons X. Cependant, leurs avis divergent quant au degré d'oxydation du chrome après irradiation.

Govinda [GOV76] pense que l'irradiation par des rayons X, par analogie avec les rayonnements γ , transforme le Cr³⁺ en Cr²⁺ auquel est attribuée une bande d'absorption qui apparaît à 465 nm. Par contre, Pokorny et Ibarra [POK94] ainsi que Molnar [MOL00] proposent plutôt la transformation de l'ion Cr³⁺ en Cr⁴⁺ car d'une part, la bande d'absorption relative à l'ion Cr²⁺ n'évolue pas avant et après irradiation. D'autre part, les calculs des

niveaux d'énergie des ions Cr^{2+} et Cr^{4+} dans le champ octaédrique de l'alumine sont en accord avec les résultats expérimentaux de l'ion Cr^{4+} [MOL00]. Quelle que soit la forme du chrome après irradiation (Cr^{2+} ou Cr^{4+}), on observe la destruction de ce défaut par chauffage autour de 300°C et apparition simultanée du pic E' de l'alumine [MOL00] et [POK94].

3-2-1-2. Centre de recombinaison.

Papin [PAP97] a montré que l'intensité du pic E' de l'alumine est fortement corrélée à la teneur en chrome. Il a ainsi proposé un mécanisme de TL au cours duquel le chrome intervient à la fois comme centre piège et centre de recombinaison pour les trous d'électron. Il a également montré par des mesures de fluorescence que la teneur en Cr^{3+} diminue avec le caractère réducteur de l'atmosphère de préparation des poudres d'alumine. Le Cr^{3+} se trouve donc probablement réduit au moins partiellement sous sa forme Cr^{2+} .

Les mesures d'analyse spectrale sur les aluminés purs préparées par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ de ce travail, corroborent cette hypothèse (figure II-17). L'émission du Cr^{3+} se présente sous la forme d'un pic à 695 nm et de deux raies satellites autour. L'émission du chrome moins forte sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ que sous O_2 prouve que la teneur en chrome trivalent est différente dans les deux échantillons. C'est cette différence qui explique que le pic E' de l'alumine pure soit moins intense sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ que sous O_2 à la figure II-12.

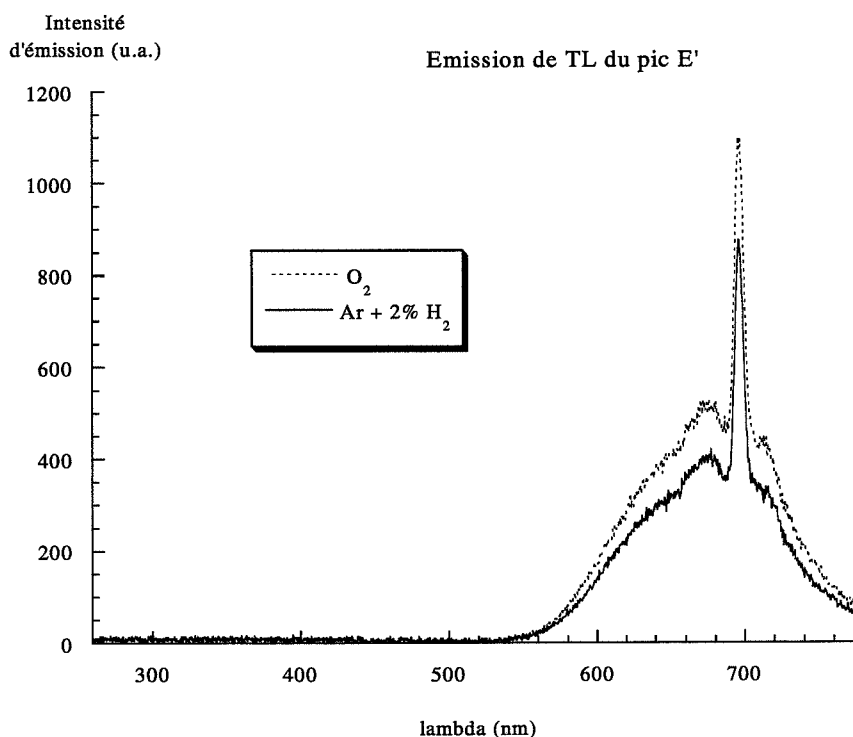
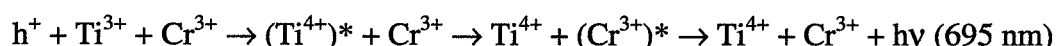


Figure II-17 : analyse spectrale de l'émission du pic E' de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

3-2-1-3. Transfert d'énergie.

Le titane est également une impureté de l'alumine qui peut se trouver sous différents degrés d'oxydation et intervenir dans les mécanismes de TL, l'exemple le plus connu étant la couleur bleue du saphir due à la présence de titane et de fer dans l'alumine α .

Molnar [MOL00] a montré que le Ti^{3+} est partiellement oxydé en Ti^{4+} pour des conditions de synthèse oxydantes. Il a ainsi proposé deux mécanismes d'émission par transfert d'énergie du Ti^{4+} , dont l'un avec le chrome :



Le degré d'oxydation des défauts ponctuels, impuretés ou dopants, peut donc être modifié par divers facteurs comme l'irradiation ou l'atmosphère de synthèse, et ainsi avoir des conséquences sur les phénomènes de TL.

3-2-2. Dopage de l'alumine par le cérium.

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que l'atmosphère de calcination des poudres a une influence sur le degré d'oxydation du cérium. De plus, les rayons ioniques des ions cérium sont plus grands que celui de l'ion Al^{3+} . Cela a une influence sur la mise en solution du cérium dans l'alumine ainsi que sur la TL de l'alumine α dopée par le cérium.

3-2-2-1. Dissolution du cérium dans la matrice d'alumine.

Des analyses par diffractométrie des rayons X ont été réalisées sur tous les échantillons dopés. Ils ont montré que des phases secondaires précipitent pour des teneurs assez faibles en dopant, probablement en raison des rayons ioniques de Ce^{3+} et de Ce^{4+} qui gênent la substitution des ions Al^{3+} , dont le rayon ionique est de 0.054 nm, par les ions cérium (tableau II-6).

Le degré d'oxydation des ions cérium dans les phases secondaires confirme l'effet de l'atmosphère de calcination sur le dopant. Des résultats analogues avaient déjà été mis en évidence par Junker dans le cas du phosphate de lanthane dopé au cérium et au terbium [JUN95]. En effet, il a montré dans le cas de conditions de synthèse oxydantes, qu'une partie des ions Ce^{3+} est oxydée en ions Ce^{4+} .

	Atmosphère oxydante	Atmosphère réductrice
Rayons ioniques	Ce^{4+} : 0,087 nm	Ce^{3+} : 0,101 nm
Phases secondaires	CeO_2 à partir de 1000 ppm	CeAlO_3 à partir de 2500 ppm $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ à partir de 3500 ppm

Tableau II-6 : natures des phases secondaires observées dans l'alumine α dopée cérium en fonction de l'atmosphère de calcination.

3-2-2-2. Résultats de TL.

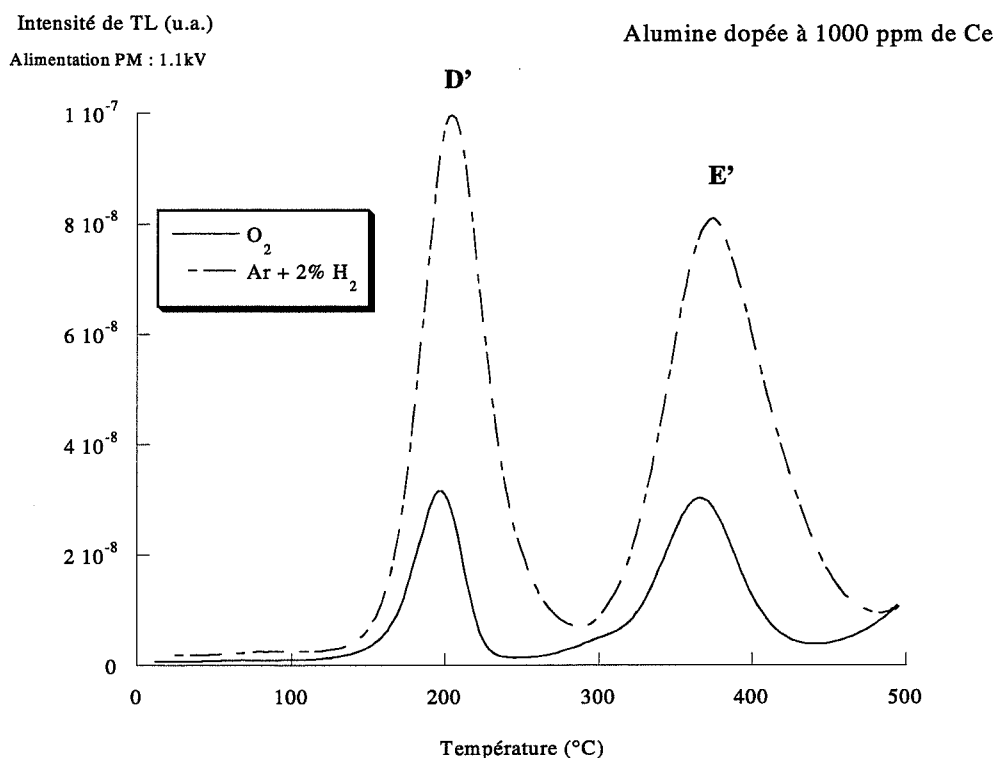


Figure II-18 : courbes de TL de l'alumine dopée avec 1000 ppm de cérium et préparée par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

Les faibles teneurs à partir desquelles une seconde phase précipite pourraient faire douter de l'intégration du cérium dans le réseau de l'alumine. Cependant, l'évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en cérium a permis de montrer que le celui-ci rentre, au moins partiellement, dans le réseau de l'alumine.

Les échantillons d'alumine α dopée cérium ne présentent que les pics D' et E' pour les deux atmosphères de calcination (figure II-18). Nous pouvons remarquer que leurs intensités de TL sont plus grandes sous atmosphère réductrice, contrairement au cas des alumines non dopées. Ce premier résultat confirme donc la présence de cérium dans le réseau cristallin de l'alumine.

Mais l'effet de l'atmosphère de synthèse sur la TL des échantillons dopés est encore plus visible lorsque l'on compare l'évolution des intensités des pics D' et E' avec la teneur en dopant. En effet, les figures II-19 et II-20 ont des allures très différentes :

calcination sous O_2 : stabilisation de l'intensité de TL à partir de 2500 ppm de Ce

calcination sous $Ar + 2\% H_2$: courbe en cloche avec un maximum à 1000 ppm de Ce.

Nous reviendrons plus en détails sur les phénomènes de TL de l'alumine dopée au cérium au chapitre IV. Cependant, le cas des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} illustre bien l'importance des conditions de préparation des poudres, notamment la nature de l'atmosphère gazeuse, sur les propriétés optiques qui seront étudiées ici.

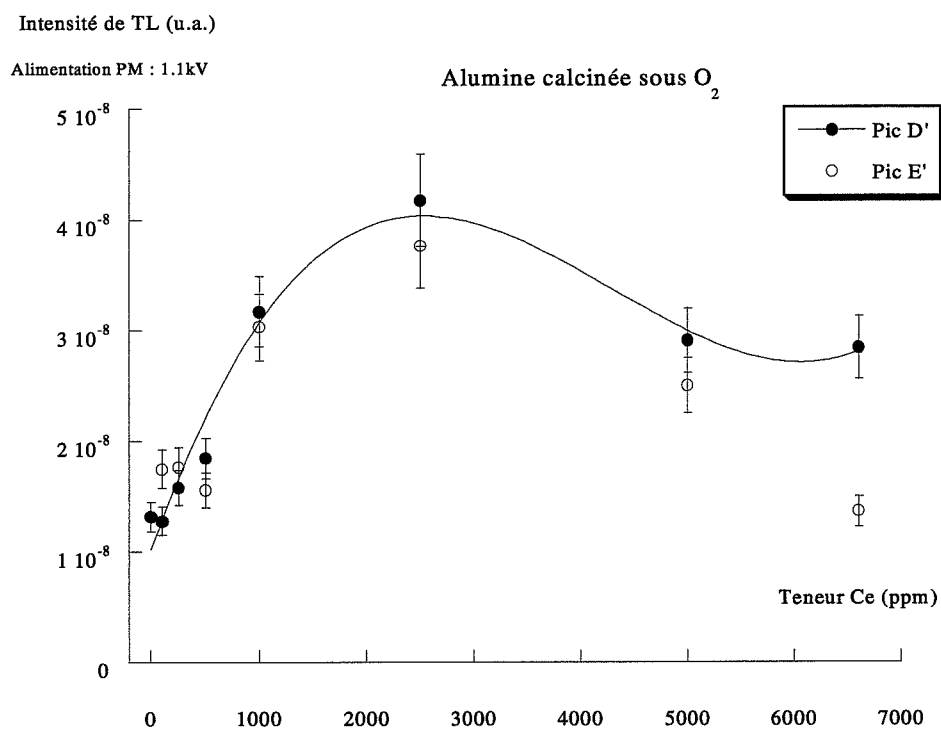


Figure II-19 : évolution de l'intensité de TL des pics D' et E' de l'alumine α dopée cérium préparée par calcination sous O_2 en fonction de la teneur en dopant.

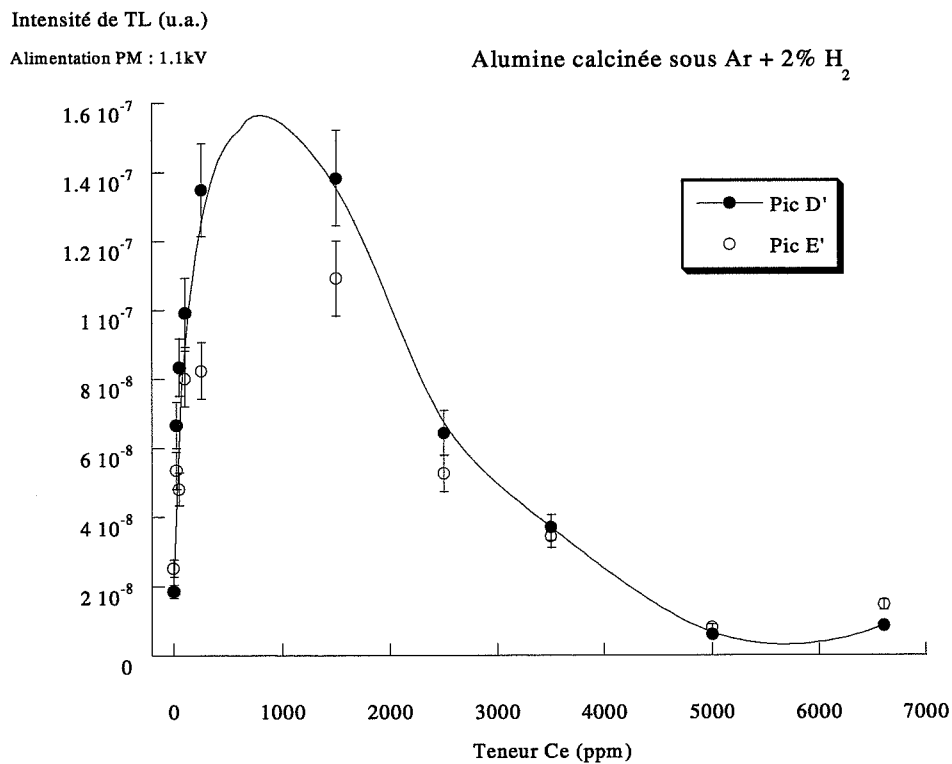


Figure II-20 : évolution de l'intensité de TL des pics D' et E' de l'alumine α dopée cérium préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ en fonction de la teneur en dopant.

4-. Bibliographie.

- [BAE93] S.I. Bae, S. Baik
Sintering and grain growth of ultrapure alumina
J. Mat. Science, (1993), 28, 4197-4204
- [BAE97] S.I. Bae, S. Baik
Abnormal Grain Growth of Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 80 [5] 1149-1156 (1997)
- [BAI91] S. Baik, J.H. Moon
Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 74 [4] 819-822 (1991)
- [BAG99] R.B. Bagwell, G.L. Messing
Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃.
J. Am. Ceram. Soc., 82 [4] 825-832 (1999)
- [BAT89] C.A. Bateman, S.J. Bennison, M.P. Harmer
Mechanism for the Rôle of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase.
J. Am. Ceram. Soc., 72 [7] 1241-1244 (1989)
- [DAK02] A. Dakschöbler, M. Ceh, T. Kosmac
Anisotropic grain growth in „ultra-pure“ α -alumina caused by lanthanum doping
Key Engineering Materials, (2002), Vol 206-213, 441-444
- [DES91] Thèse de M. Descemond, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 58MD (1991).
- [DOG86] F. Dogan, A. Roosen, H. Hausner
Agglomerate Formation, Compact Characteristics and Sintering Behaviour of Ceramic Powders.
Journal de Physique, colloque C1, supplément au n°2, (1986), 47, C1-231
- [DUB89] B. Dubois, F. Cabannes, D. Ruffier, P. Odier
Processing and Sintering behaviour of 3Y-TZP Prepared by Spray Pyrolysis Method.
Euro-Ceramics, Vol1, ed . Elsevier Applied Science, Londres et New York, (1989), 1.431-1.435
- [DYN81] F.W. Dynys, J.W. Halloran
Reactions During Milling of Aluminium Oxide
J. Am. Ceram. Soc., 64 [4] C-62-C-63 (1981)
- [DYN82] F.W. Dynys, J.W. Halloran
Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 65 [9] 442-448 (1982)
- [DYN84] F.W. Dynys, J.W. Halloran
Influence of Aggregates on Sintering
J. Am. Ceram. Soc., 67 [9] 596-601 (1984)
- [GOV76] S. Govinda
Coloration and Luminescence in Pure and Chromium-Doped Al₂O₃ Single Crystals Irradiated with X-Rays at Room Temperature.
Phys. Stat. Sol. (a), (1976), 37, 109-117
- [GRE74] R. Greenler
The use of thermal desorption, infrared spectroscopy, and ellipsometry for surface analyses

- CRC Crit. Rev. Solid State Sci., (1974), 4 [3] 415-428
- [GRU93] P. Gruffel, C. Carry
Effect of Grain Size on Yttrium Grain Boundary Segregation in Fine-grained Alumina.
J. Eur. Ceram. Soc., 11 (1993) 189-199
- [HAN89b] C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble
Effects of Chemical Inhomogeneities on grain growth and Microstructure in Al_2O_3 .
J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] 10-136 (1989)
- [HAL84] J. W. Halloran
Agglomerates and Agglomeration in Ceramics Processing, in “Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites”, ed. By L. L. Hench et D. R. Ulrich, Wiley, New York 1984.
- [HER02] F. Herbst, S. Lartigue Korinek
Transmission Electron Microscopy Study of Ti-Doping Effect on Alumina Sintering Behaviour
Key Engineering Materials, (2002), Vol 206-213, 1523-1526
- [HON01] S.H. Hong, D.Y. Kim
Effect of Liquid Content on the Abnormal Grain Growth of Alumina
J. Am. Ceram. Soc., 84 [7] 1597-1600 (2001)
- [JUN95] Thèse de M. Junker, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1995).
- [KAL90] M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer
Alcohol Interaction with Zirconia Powders
J. Am. Ceram. Soc., 73 [6] 1504-1509 (1990)
- [KIT96] M. Kitayama, J.A. Pask
Formation and control of Agglomerates in Alumina Powder
J. Am. Ceram. Soc., 79 [8] 2003-2011 (1996)
- [LEG99] C. Legros, C. Carry, P. Bowen, H. Hofmann
Sintering of a Transition Alumina : Effects of Phase transformation, Powder Characteristics and Thermal Cycle.
J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 1967-1978
- [LEG02] C. Legros, F. Herbst, C. Carry, P. Bowen
Effect of Ti-doping on the sintering behaviour of transition alumina
Key Engineering Materials, (2002), Vol 206-213, 357-360
- [LOU99] M.K. Lougani, R. Cortés
Study of Local Structure Around Zirconium Ions in Grain Boundaries of Polycrystalline α -alumina by X-ray Absorption Spectroscopy and Chemical Analysis of thin Foils.
J. Eu. Ceram. Soc., 19 (1999) 2659-2666
- [MAU94] Thèse de F. Mauss, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 0113CD (1994).
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (15-11-2000)
- [PAP96] E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi
Influence of the calcining conditions on the thermoluminescence of pure and doped α -alumina powders
Rad. Prot. Dos., (1996), Vol 65, n°1-4, 243-246
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 172 CD (1997).
- [POK94] P. Pokorny, A. Ibarra

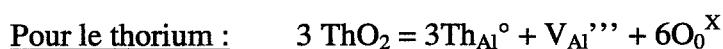
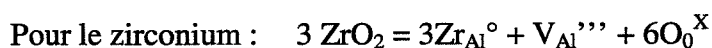
- Impurity effects on the thermoluminescence of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$*
 J. Appl. Phys., (1994), 75 (2), 1088-1092
- [ROO85] A. Roosen, H. Hausner
Sintering Kinetics of ZrO_2 Powders.
 "Advances in Ceramics", 12, 714, The American Ceramic Society (1985)
- [SAT95] E. Sato, C. Carry
Effect of Powder Granulometry and Pretreatment on Sintering Behavior of Submicron-grained α -Alumina
 J. Eu. Ceram. Soc., 15 (1995) 9-16
- [SAT96] E. Sato, C. Carry
Yttria Doping and sintering of Submicrometer-Grained α -Alumina
 J. Am. Ceram. Soc., 79 [8] 2156-2160 (1996)
- [SON90a] H. Song, R.L. Coble
Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina
 J. Am. Ceram. Soc., 73 [7] 2077-2085 (1990)
- [SON90b] H. Song, R.L. Coble
Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina
 J. Am. Ceram. Soc., 73 [7] 2086-2090 (1990)
- [VIG98] H. Vigué, P. Quintard, T. Merle-Méjean, V. Lorenzelli
FT-IR Study of CH_3OH Adsorption on Chlorinated γ -Alumina
 J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 1753-1757
- [VOL90] *Chimie organique*, K.P.C. Vollhardt, Ed Universitaires (1990)

**CHAPITRE III : DOPAGE PAR DES
CATIONS TETRAVALENTS.**

Les résultats de TL obtenus par Papin [PAP97] sur l'alumine dopée par le thorium se sont révélés très prometteurs de par la bonne séparation du pic dosimétrique ainsi que sa forte intensité. Cependant, le thorium étant faiblement radioactif, la fabrication industrielle de dosimètres $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Th}$ est exclue. Ce chapitre concerne donc l'étude de l'alumine dopée thorium, mais également zirconium, un autre dopant tétravalent. Dans la partie TL, nous précisons les défauts ponctuels et les mécanismes à l'origine des pics D' et E' des alumines dopées. Par la suite, la réactivité de ces produits sera caractérisée du point de vue de leur aptitude au frittage.

1. Thermoluminescence

Comme nous l'avons montré au chapitre I, le dopage par un cation tétravalent crée dans l'alumine un déficit de charge négative qui doit être compensé pour assurer l'électroneutralité du cristal. Ainsi, les défauts ponctuels de type accepteurs comme V_{Al}''' et O_i'' sont favorisés lors de l'insertion d'un dopant X^{4+} en substitution de l'aluminium ($\text{X}_{\text{Al}}^\circ$). Par analogie avec les travaux de Grimes [GRI94] sur l'alumine α dopée par le titane, les équilibres de mise en solution solide du zirconium et du thorium peuvent s'écrire de la façon suivante :



L'effet de l'atmosphère de calcination est également pris en compte puisque ce paramètre est susceptible de modifier les limites de solubilité des dopants. Les lacunes d'aluminium par exemple sont favorisées par une calcination sous O_2 , et donc facilitent l'insertion de $\text{Zr}_{\text{Al}}^\circ$ ou $\text{Th}_{\text{Al}}^\circ$. Par contre, une atmosphère réductrice favorise la présence de lacunes d'oxygène, et devrait donc limiter l'insertion des dopants tétravalents.

1-1. TL de l'alumine dopée par le zirconium

1-1-1. TL de l'alumine α dopée au zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H_2

Les échantillons d'alumine dopée au zirconium et préparée par calcination sous atmosphère réductrice font apparaître les 2 principaux pics de TL de cette étude à 200°C (D') et 360°C (E') ainsi que 2 épaulements de très faible intensité situés avant le pic D' (figure III-1). La croissance forte du signal de TL après le pic E' s'explique par la présence d'un pic à plus haute température. En effet, une analyse par TL de l'alumine dopée à 5000 ppm de zirconium a été menée au LPES-CRESA. Elle a permis de révéler l'existence d'un piège plus profond et de plus forte intensité apparaissant vers 450°C (figure III-2). Ce pic correspond au pic F de l'alumine et est favorisé dans le cas d'une atmosphère réductrice [MOL00].

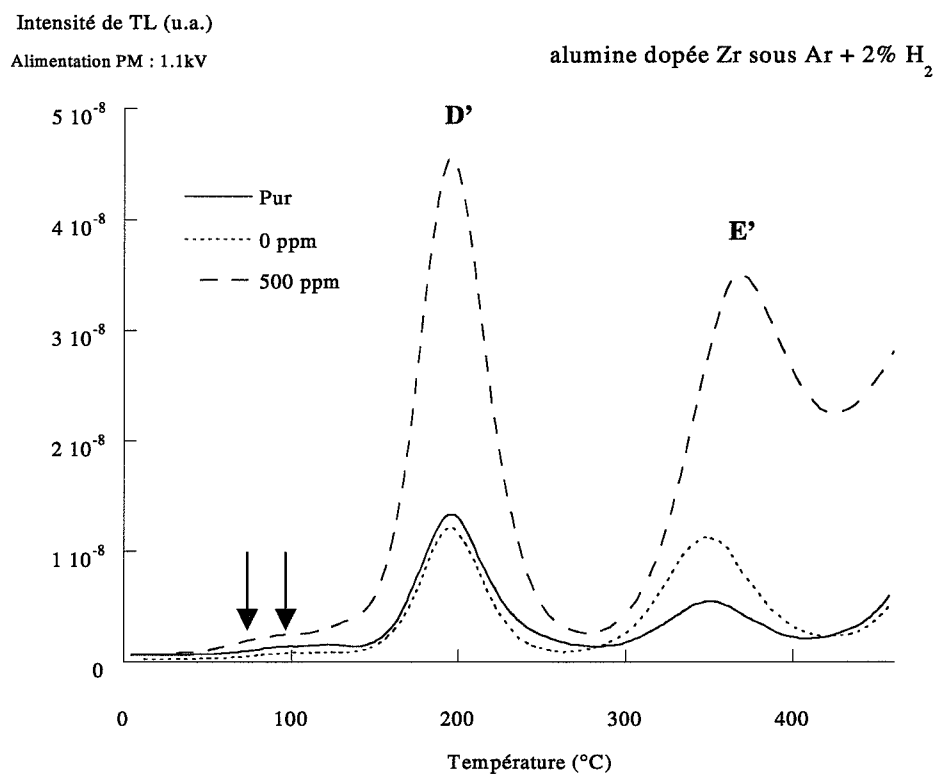


Figure III-1 : courbes de TL de l'alumine α dopée zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

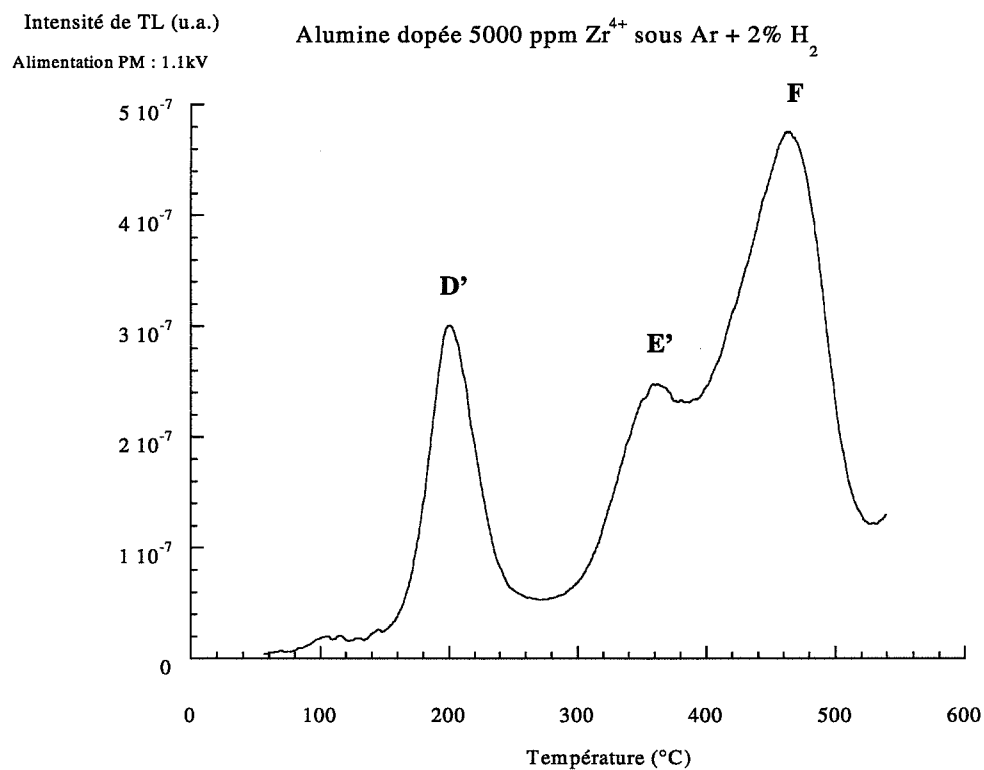


Figure III-2 : courbe de TL de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

La figure III-3 montre que le dopage de l'alumine par le zirconium est favorable à sa TL puisque celle-ci augmente fortement jusqu'à 500 ppm. Mais pour de plus fortes teneurs dopantes, l'intensité de TL se stabilise. Par ailleurs, une analyse par diffractométrie des rayons X a révélé la présence de zircone à partir d'un dopage par 1500 ppm de zirconium. La stabilisation de l'intensité de TL s'explique par deux phénomènes concomitants :

- à partir de 500 ppm, le zirconium n'entre plus dans la matrice d'alumine, et donc ne crée plus de lacunes d'aluminium supplémentaires par compensation de charge. La concentration en défauts ponctuels du type V_{Al}''' est alors constante, et les intensités de TL n'évoluent plus. Cela suppose que les défauts ponctuels créés lors d'un dopage par un cation tétravalent (X_{Al}° ou V_{Al}''') jouent un rôle important dans les mécanismes de TL de l'alumine α car ils augmentent les intensités de TL des pics D' et E'.
- la phase de zircone en présence n'est pas sensible à une irradiation par les rayons X.

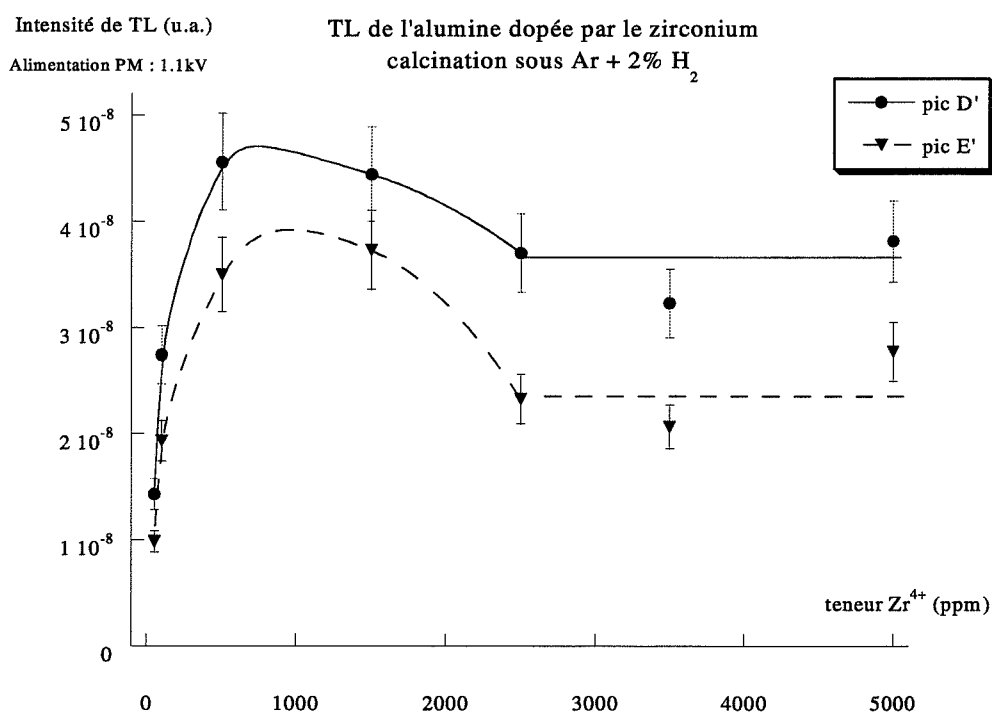


Figure III-3 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en zirconium pour une alumine préparée par calcination sous Ar + 2% H_2 .

1-1-2. TL de la zircone.

L'oxyde de zirconium présente trois phases polymorphes : la zircone est liquide au-delà de 2880°C, et elle se solidifie en zircone cubique (ZrO_2 -c), puis se transforme en zircone

tétragonale, ou quadratique ($\text{ZrO}_2\text{-t}$), en-dessous de 2370°C , et en zircone monoclinique ($\text{ZrO}_2\text{-m}$) en-dessous de 1170°C . Elle est stable à température ambiante sous sa forme monoclinique [HEU82]. La transition $\text{ZrO}_2\text{-t}$ / $\text{ZrO}_2\text{-m}$ correspond à une transformation martensitique qui s'accompagne d'une augmentation volumique de 4%. Cette variation dimensionnelle a été étudiée par de nombreux auteurs, et a permis de développer des matériaux aux propriétés mécaniques diverses [BOC01].

L'analyse par diffractométrie des rayons X des échantillons d'alumines dopées par le zirconium a mis en évidence la présence de zircone cubique. Celle-ci se trouve en très faible quantité comme on peut le voir sur le diagramme de diffractométrie des rayons X à la figure III-4 sur un échantillon dopé à 2500 ppm de zirconium.

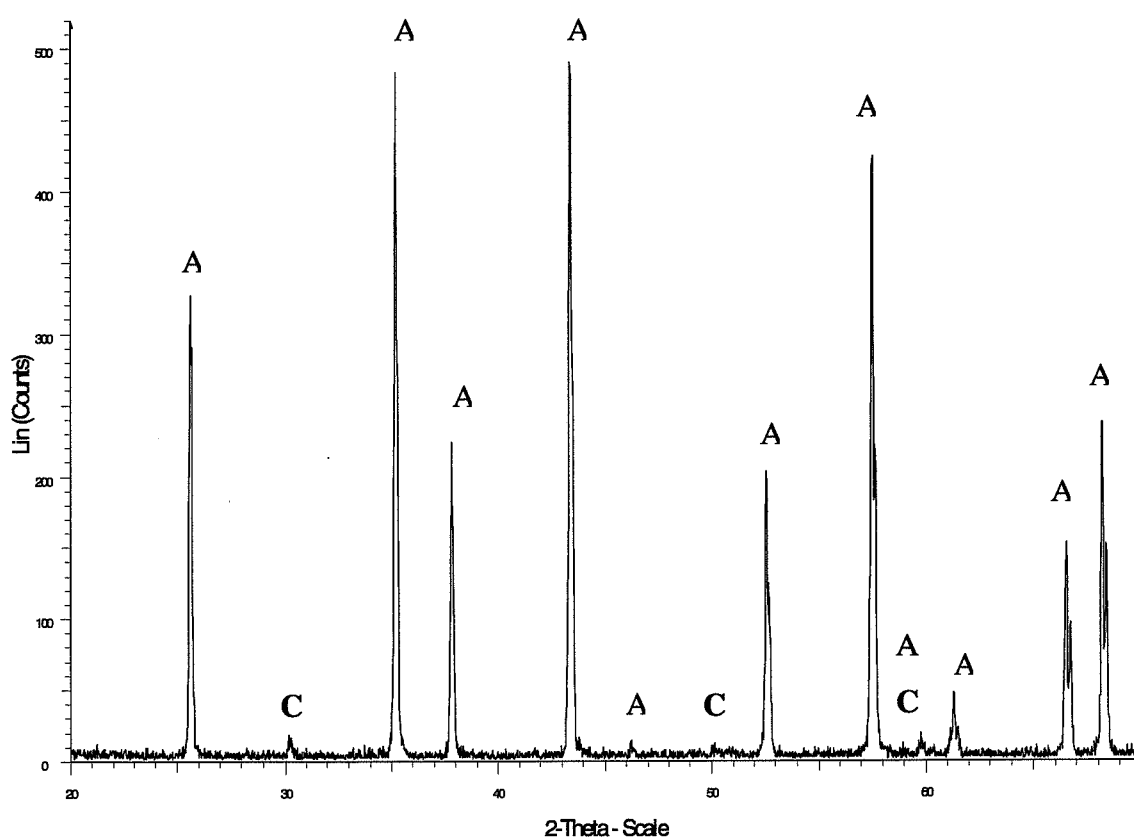
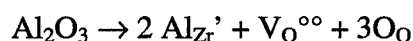


Figure III-4 : diagramme de diffractométrie des rayons X de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de zirconium préparée par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$. (A : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / C : $\text{ZrO}_2\text{-cubique}$).

La présence de zircone dans sa forme haute température peut sembler surprenante. Cependant, il a été établi par Tomaszewski et Godwod [TOM95] que les transformations des zircons métastables peuvent être contrôlées en faisant varier les concentrations en lacunes d'oxygène dans la matrice. Ainsi Kountouros et Petzow [KOU93] ont montré qu'un dopage par Y_2O_3 de la zircone crée par compensation de charge des lacunes d'oxygène, et permet la

transformation de $\text{ZrO}_2\text{-t}$ en $\text{ZrO}_2\text{-c}$. Dans le cas présent, nous pouvons supposer que la zirconie qui apparaît lors du dopage $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ est elle-même dopée par les ions aluminium. Par analogie avec le cas de l'yttrium, l'équilibre de substitution peut alors s'écrire de la façon suivante :



Les lacunes d'oxygène ainsi créées par compensation de charge sont donc également susceptibles de stabiliser la phase $\text{ZrO}_2\text{-c}$. D'autre part, la phase cubique de la zirconie est aussi stabilisée à basse température car la matrice d'alumine impose des contraintes aux particules de zirconie, et empêche la transformation $\text{ZrO}_2\text{-c} / \text{ZrO}_2\text{-t}$ de se produire, comme cela a été mis en évidence par Tomaszewski [TOM95].

Nous avons donc analysé de la zirconie cubique pure par TL. Le thermogramme de la figure III-5 confirme que la phase $\text{ZrO}_2\text{-c}$ n'est pas sensible aux rayons X puisque le signal obtenu est semblable à celui d'un bruit de fond.

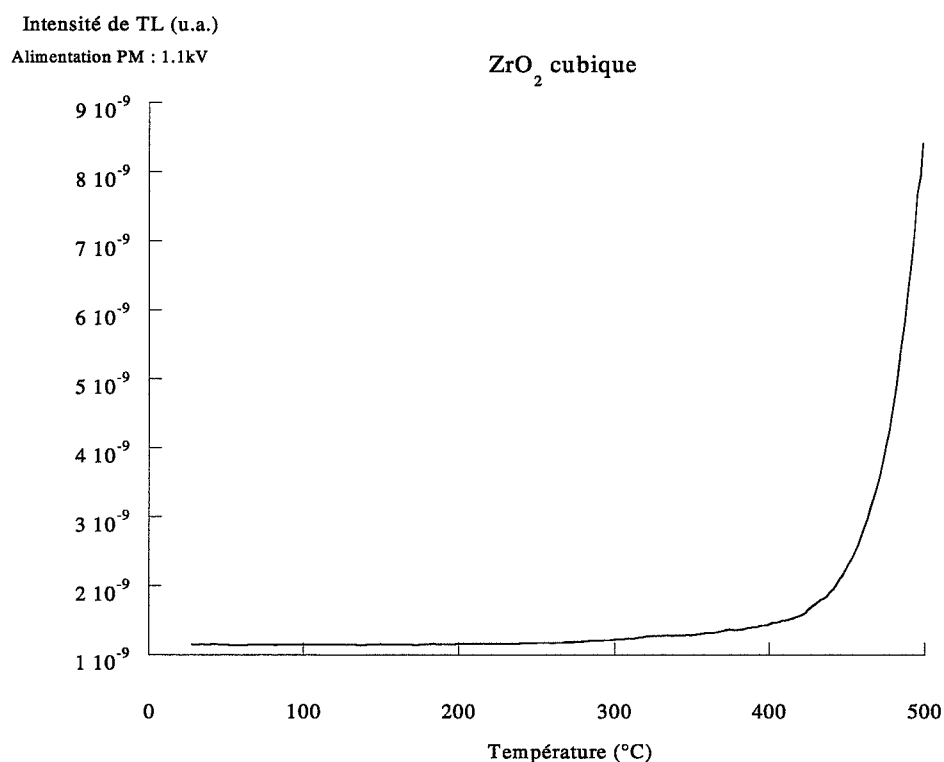


Figure III-5 : courbe de TL d'une poudre de zirconie cubique.

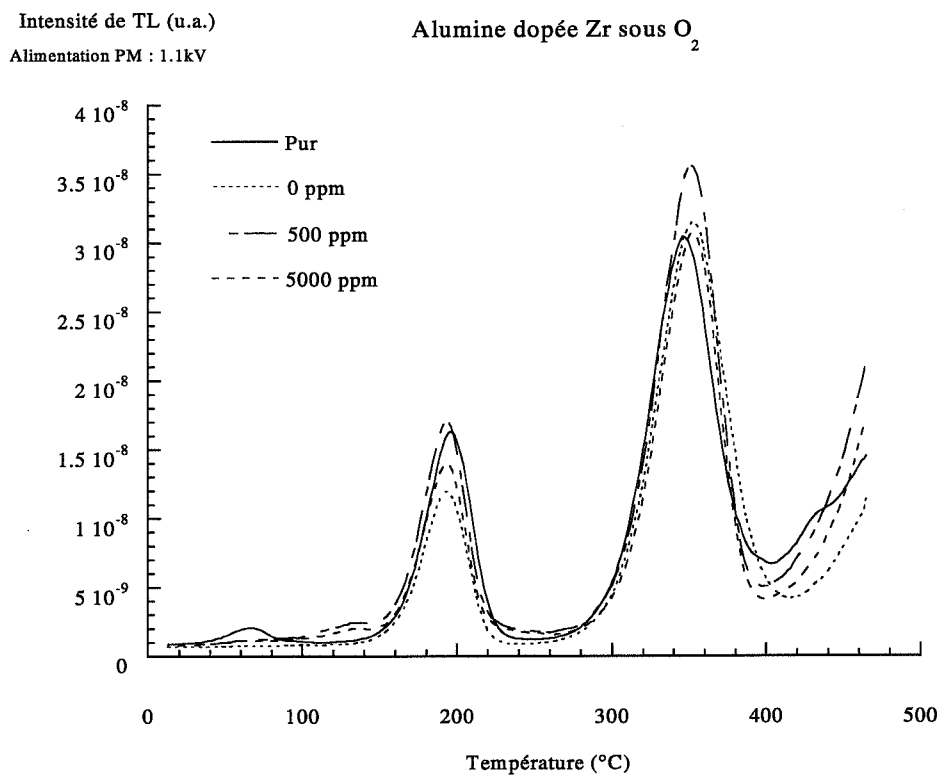


Figure III-6 : courbes de TL de l'alumine α dopée zirconium préparée par calcination sous O₂.

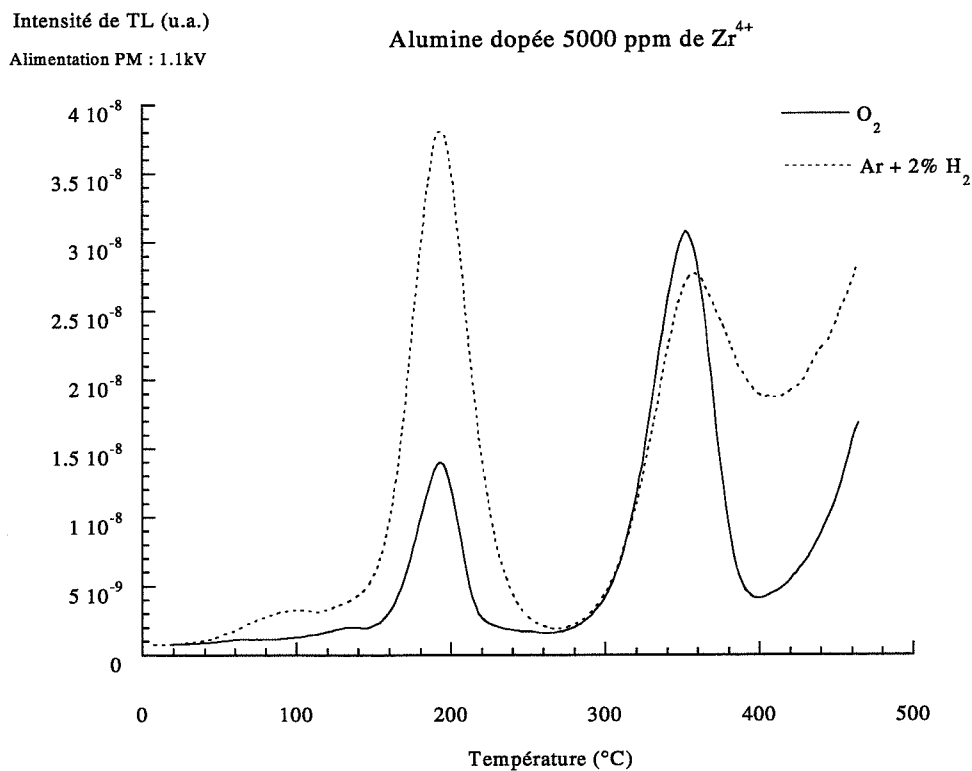


Figure III-7 : courbes de TL de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de zirconium préparée par calcination sous O₂ et sous Ar + 2% H₂.

1-1-3. TL de l'alumine α dopée zirconium préparée par calcination sous O_2

Les courbes de la figure III-6 montrent que lorsque la calcination a lieu sous atmosphère oxydante, les pics D' et E' évoluent peu avec la teneur en dopant : les thermogrammes des alumines dopées à 0 ppm, 500 ppm et 5000 ppm de zirconium sont presque identiques. La comparaison de l'effet des deux atmosphères de calcination pour une même teneur en Zr^{4+} permet de formuler deux remarques concernant les intensités relatives des pics D' et E' (figure III-7) :

- l'atmosphère oxydante est nettement défavorable à l'intensité de TL du pic D' puisque celle-ci est beaucoup plus faible que dans le cas d'une calcination sous $Ar + 2\% H_2$.
- l'intensité du pic E' n'est pas affectée par la nature de l'atmosphère de calcination.

1-1-3-1. Rôle des lacunes d'oxygène.

La seule différence entre les deux échantillons de la figure III-7 réside dans la nature de l'atmosphère de calcination utilisée pour les préparer. Ces poudres présentent par conséquent des teneurs en lacunes d'oxygène différentes. Il semble alors que ces défauts ne sont pas impliqués dans les mécanismes de TL du pic E' puisque l'intensité de celui-ci ne dépend pas de la nature de l'atmosphère. Par contre, la présence de lacunes d'oxygène est nettement favorable au pic D' puisque son intensité de TL est multipliée par 2,5 quand la préparation des poudres est réalisée par calcination sous atmosphère réductrice au lieu d'oxydante.

1-1-3-2. Implication du Cr^{3+} comme centre de recombinaison du pic E'.

Comme nous l'avons montré au chapitre II, figure II-17, les poudres d'alumine de cette étude présentent toutes l'émission des ions Cr^{3+} lors du mécanisme de recombinaison du pic E'. Or sous atmosphère réductrice le chrome est partiellement réduit, et par conséquent l'intensité de TL du pic E' diminue. Il est donc étonnant de constater à la figure III-7 que l'intensité de TL du pic E' est identique sous atmosphère oxydante ou réductrice dans le cas d'un dopage à 1500 ppm en zirconium. Deux explications peuvent être données pour clarifier ce point :

* Nous avons vu au paragraphe 1-1-1 que les échantillons d'alumine α dopés par le zirconium et préparés par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ présentent le pic F situé à $450^\circ C$ et dont l'intensité de TL est 2 fois plus forte que celle du pic E' (figure III-2). De plus, les pics E' et F se chevauchent, de sorte que le pic de TL observé à $360^\circ C$ pour l'échantillon calciné sous $Ar + 2\% H_2$ sur la figure III-7 est la somme du pic E' et du pied du pic F. L'intensité maximale de ce pic est donc supérieure à celle du pic E'.

* L'analyse spectrale de l'émission du pic E' pour l'alumine α avec 1500 ppm de zirconium donnée à la figure III-8 montre que l'émission des ions Cr^{3+} est 5 fois plus intense sous O_2

que sous Ar + 2% H₂. Ce résultat confirme que la teneur en chrome trivalent est inférieure dans le cas d'une calcination réductrice. Cependant, les mesures de TL sont réalisées avec un photomultiplicateur dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 300 nm à 600 nm. Cette région est bien en-deçà de la zone d'émission du chrome (695 nm) qui n'est donc presque pas détectée par l'appareillage utilisé pour les mesures de TL.

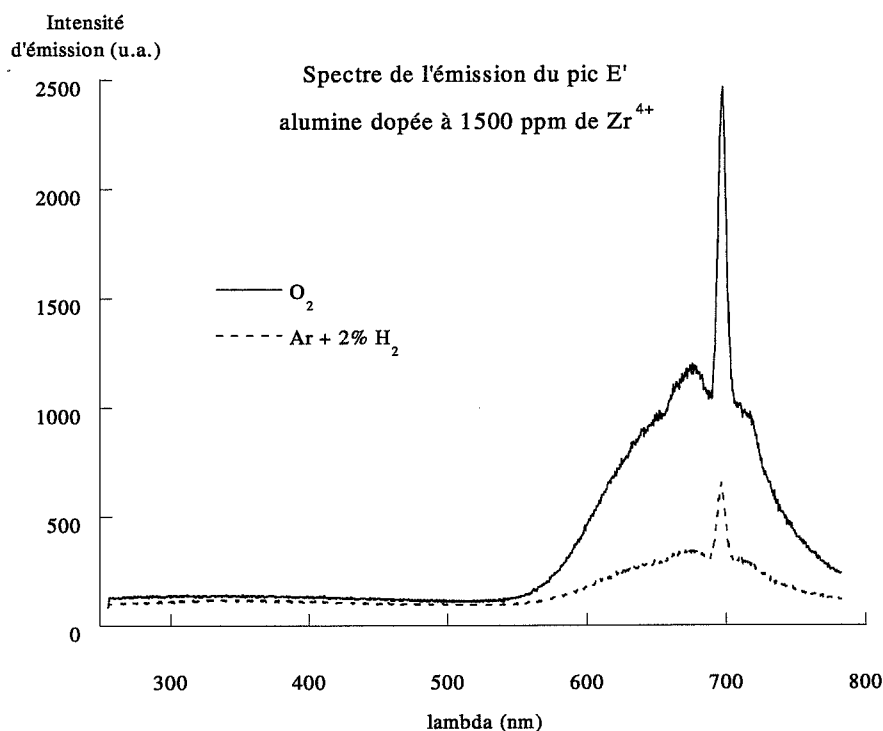


Figure III-8 : courbes d'analyse spectrale de l'émission du pic E' de l'alumine α dopée avec 1500 ppm de zirconium préparée par calcination sous O₂ ou sous Ar + 2% H₂.

Les premiers résultats de TL obtenus dans le cadre de l'étude du dopage de l'alumine par le zirconium permettent donc de clarifier le rôle de certains défauts ponctuels dans les mécanismes de TL de l'alumine α :

- Les lacunes d'aluminium créées par compensation de charge lors du dopage par le zirconium augmentent l'intensité de TL du pic D' lorsque la préparation des poudres est réalisée par calcination sous atmosphère réductrice. Ce résultat est conforme à ceux obtenus par Papin [PAP97].
- Les lacunes d'oxygène favorisées par une atmosphère de préparation des poudres réductrice augmentent l'intensité de TL du pic D'.
- Les ions Cr³⁺ interviennent comme centre de recombinaison du pic E'.
- La présence de zirconium augmente l'intensité de TL du pic E' lorsque la préparation des poudres est réalisée par calcination sous atmosphère réductrice.

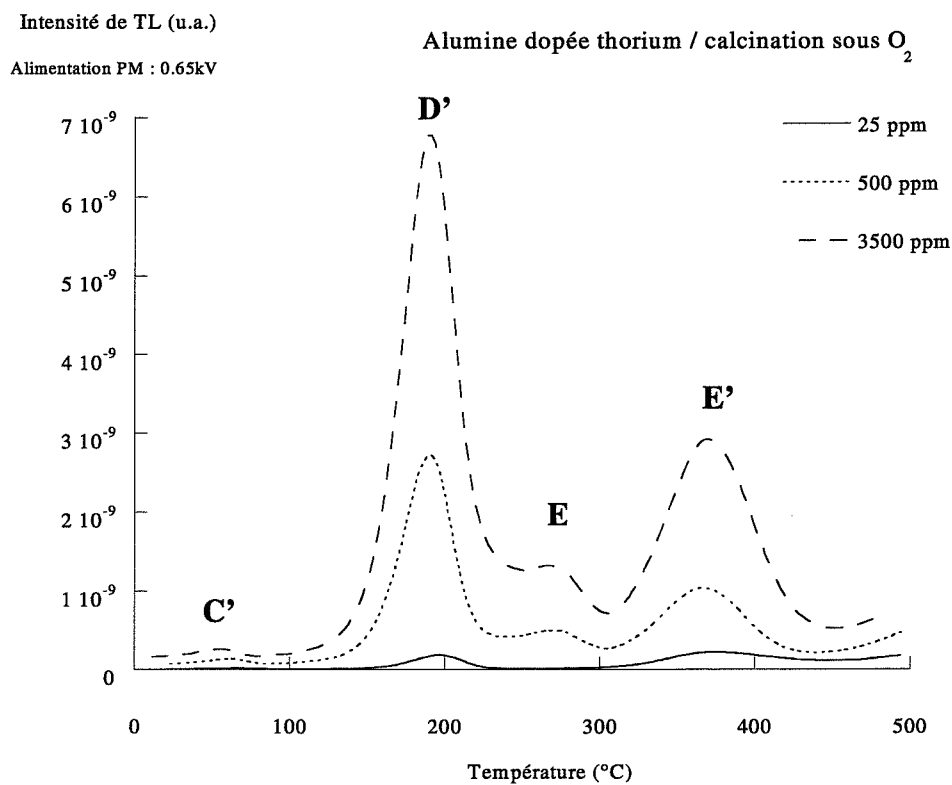


Figure III-9 : courbes de TL de l'alumine α dopée thorium préparée par calcination sous O_2 .

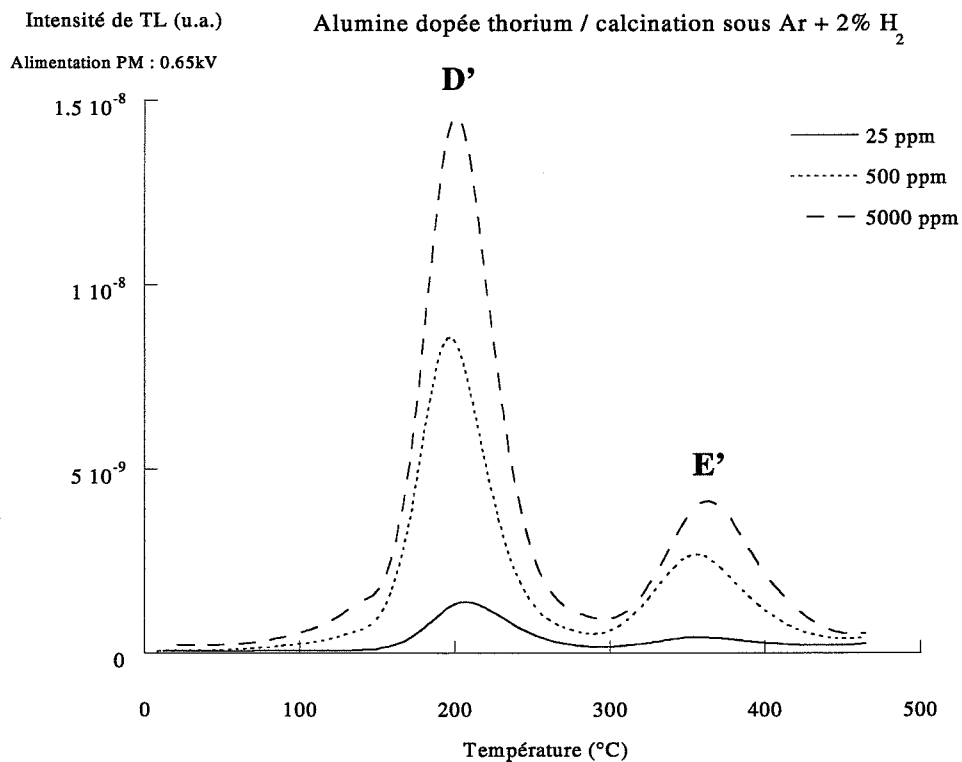


Figure III-10 : courbes de TL de l'alumine α dopée thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H_2 .

1-2. TL de l'alumine dopée par le thorium.

L'alumine dopée au thorium a révélé une TL beaucoup plus intense que celle de l'alumine dopée au zirconium. Par conséquent, l'alimentation haute tension du photomultiplicateur a été abaissée de 1.1 kV à 0.65 kV, et les valeurs de TL ci-dessous ne peuvent donc pas être comparées à celles obtenues pour le dopage par le zirconium.

Les thermogrammes obtenus pour des calcinations oxydante et réductrice sont donnés aux figures III-9 et III-10. Les poudres préparées sous atmosphère réductrice ne présentent que les pics D' et E', tandis que celles préparées sous atmosphère oxydante présentent également les pics C' à 70°C et E à 280°C. Cependant, le pic C' est de très faible intensité, et le pic E est assez mal défini car il se positionne dans la décroissance de D' et dans le début de E'. Par conséquent, nous ne mentionnerons désormais que les pics D' et E'.

L'évolution des intensités des deux pics de TL avec la teneur en dopant est la même pour les deux atmosphères de calcination (figures III-11 et III-12) et se présente sous la forme de courbe en cloche. L'augmentation de l'intensité de TL avec la teneur en thorium est corrélée à l'augmentation de la concentration en lacunes d'aluminium créées par compensation de charge comme dans le cas du dopage au zirconium. La décroissance finale du signal de TL est attribuée à la présence de thorie ThO_2 dans le solide. Cette seconde phase est détectée par diffractométrie des rayons X à partir de 1500 ppm pour les deux atmosphères de calcination. Cependant, le signal de TL continue de croître jusqu'à une teneur en thorium de 3500 ppm, ce qui laisse supposer qu'une partie du thorium s'insère encore dans la matrice au-delà du seuil d'apparition de la seconde phase.

Les résultats obtenus pour un dopage au thorium présentent deux différences majeures avec ceux obtenus pour un dopage au zirconium : d'une part l'atmosphère oxydante n'annule pas l'effet du dopage au thorium puisque l'on observe une évolution des pics D' et E' avec la teneur en dopant sous O_2 . Et d'autre part l'intensité du pic D' reste supérieure à celle du pic E' sous O_2 .

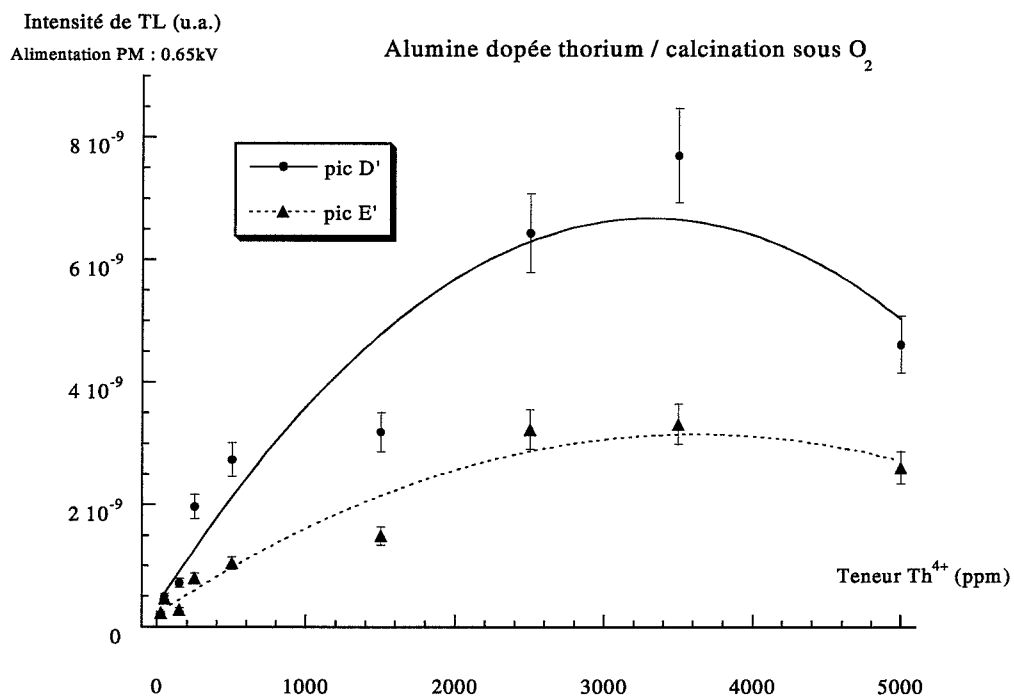


Figure III-11 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en thorium pour une alumine préparée par calcination sous O_2 .

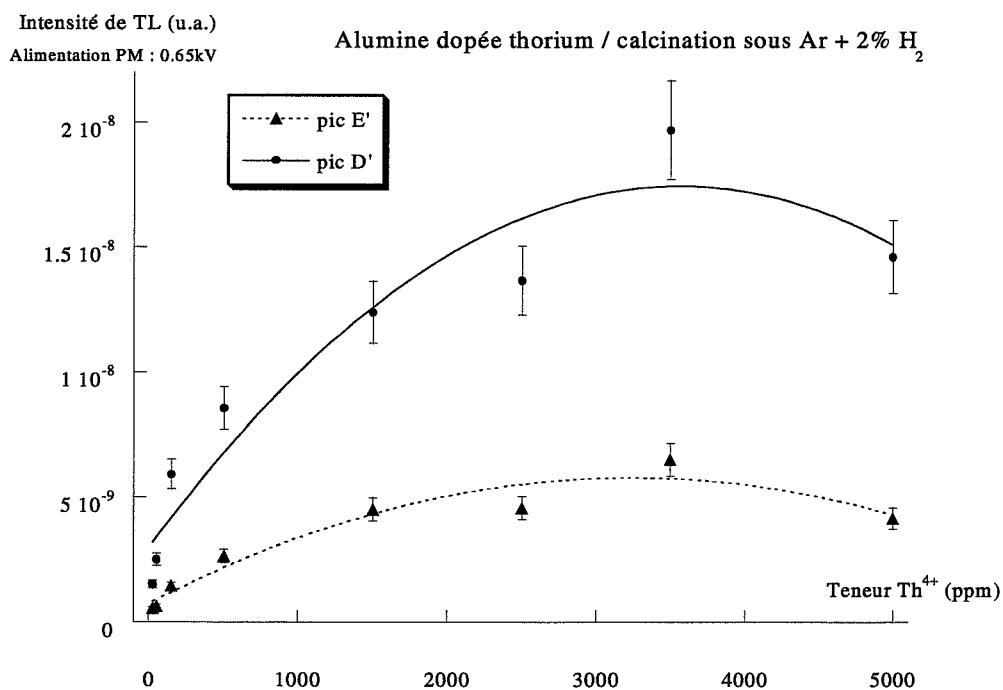


Figure III-12 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en thorium pour une alumine préparée calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

1-3. Centres de recombinaison des alumines dopées par des cations tétravalents.

1-3-1. Alumine α dopée par le thorium calcinée sous O_2 et sous $Ar + 2\% H_2$.

Les spectres d'émission de deux alumines dopées au thorium et préparées par calcination sous atmosphère oxydante ou réductrice montrent que le Cr^{3+} intervient dans les mécanismes de recombinaison de tous les pics : D' et E' sous $Ar + 2\% H_2$ (figure III-13) et C', D', E et E' sous O_2 (figure III-14). D'autre part, l'émission du pic D' comporte également pour les deux échantillons une large bande entre 300 et 550 nm.

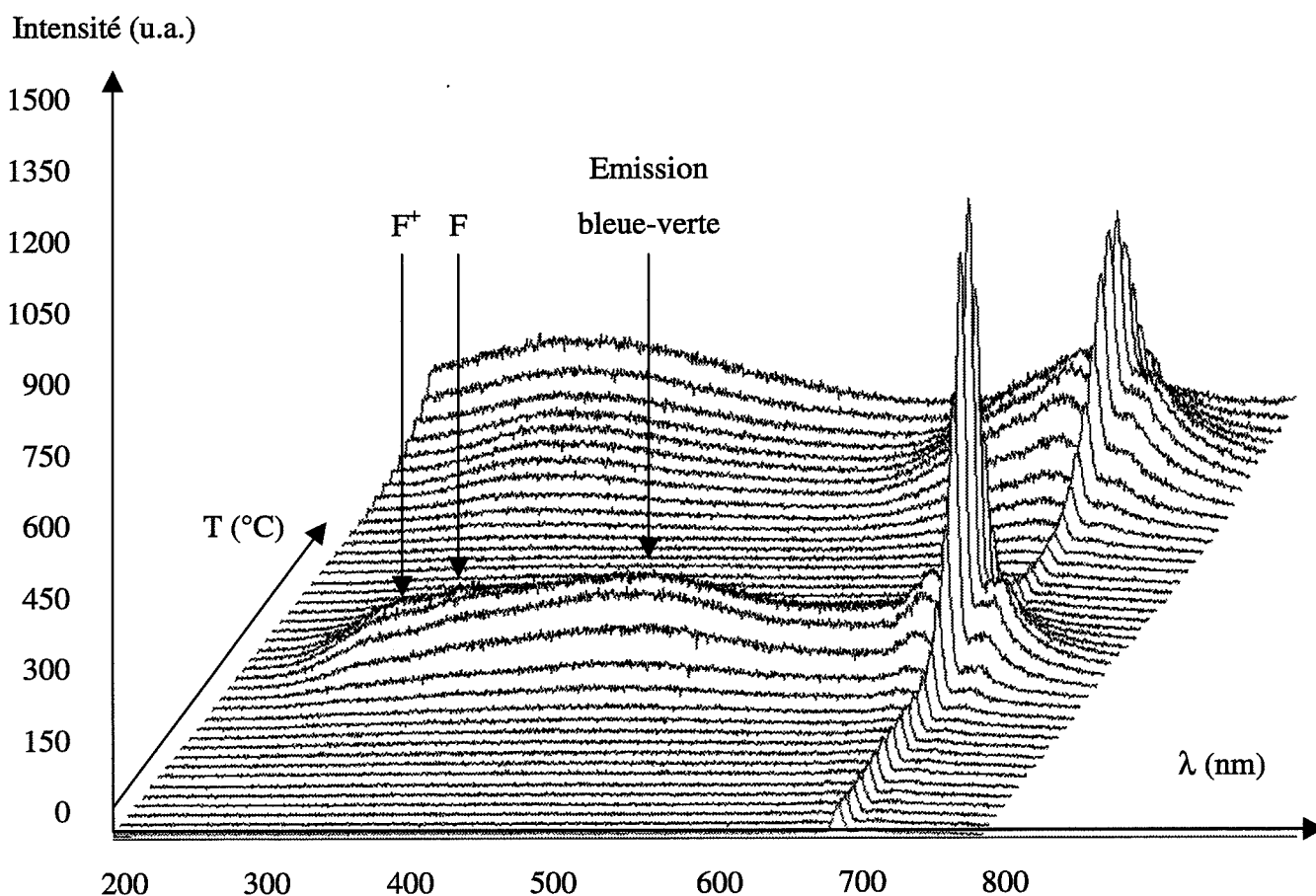


Figure III-13 : spectre d'émission de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de thorium préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

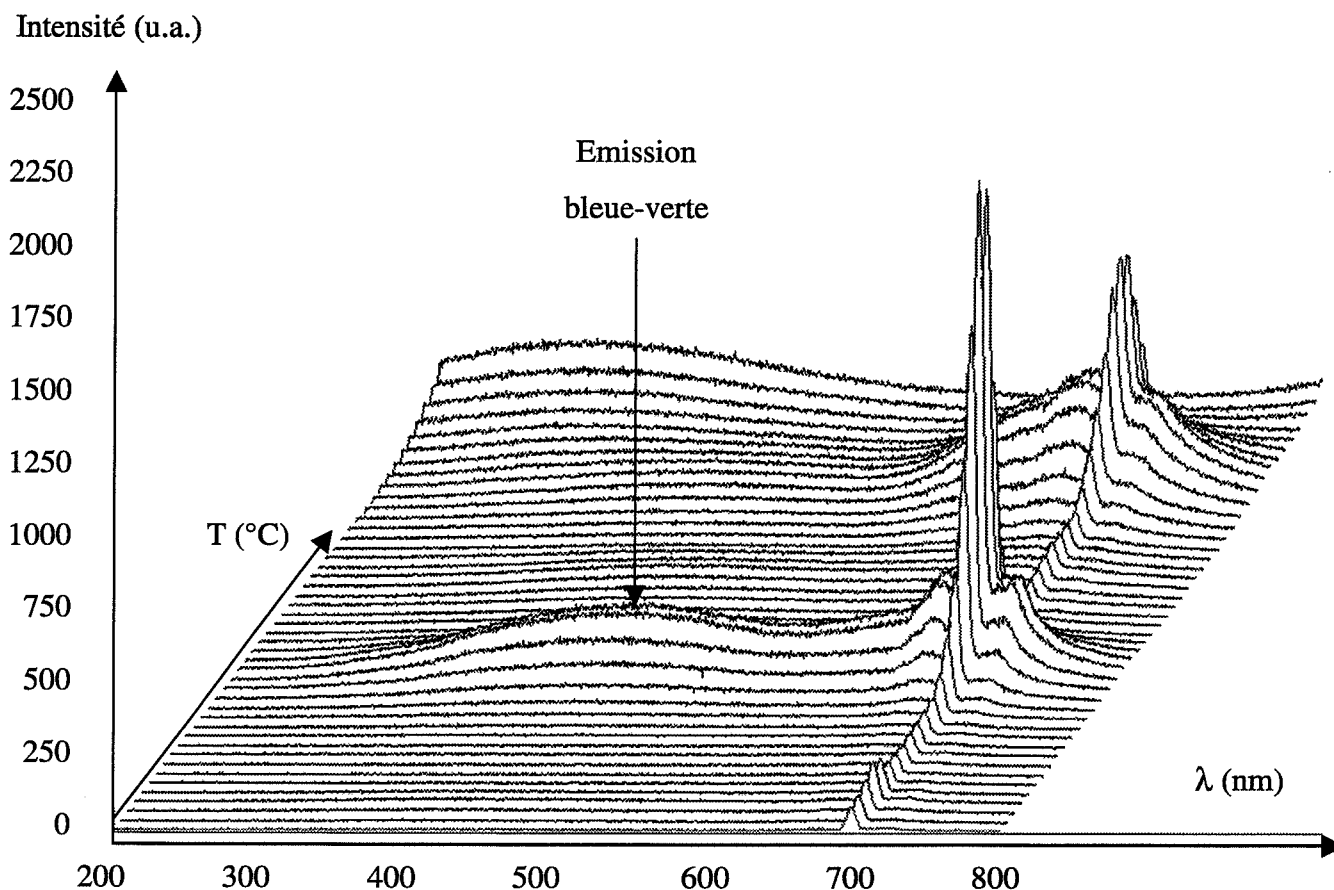


Figure III-14 : spectre d'émission de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O_2 .

Les figures III-15 et III-16 permettent d'identifier plus clairement les émissions des pics D' et E' :

- la calcination réductrice fait apparaître pour les deux pics une bande d'émission centrée sur 360 nm (3,4 eV) et de largeur à mi-hauteur de 0,75 eV. Cette émission est très mal définie, de sorte qu'il pourrait en réalité s'agir de l'émission combinée des centres F et F⁺ connus comme centres émetteurs du pic D' de l'alumine [MOL00]. De plus, cette émission est absente pour la calcination oxydante qui est défavorable à la présence de lacunes d'oxygène. Nous reviendrons plus en détail sur ce point au paragraphe suivant.
- le pic D' présente pour les deux atmosphères de calcination une large bande d'émission centrée sur 490 nm. A notre connaissance, cette émission n'est pas répertoriée dans l'alumine et correspond donc à la présence du thorium. Par ailleurs, cette émission apparaît dans la gamme de longueur d'onde détectée par le photomultiplicateur. Sa présence explique pourquoi l'intensité de TL du pic D' reste supérieure à celle du pic E' sous atmosphère réductrice.

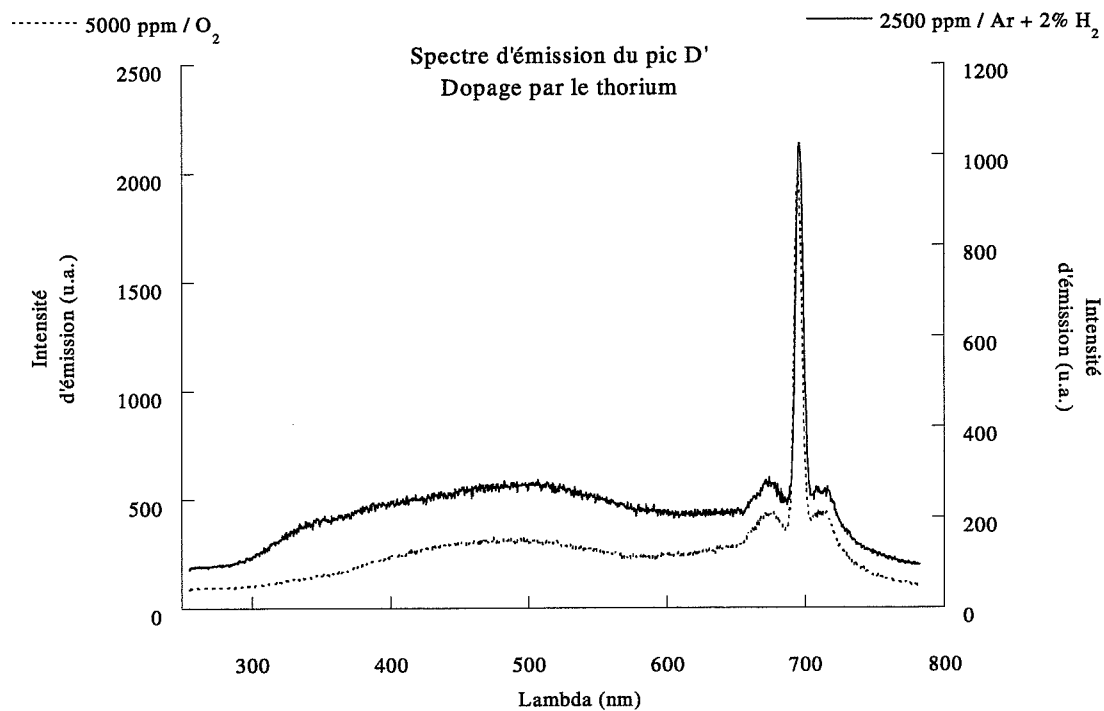


Figure III-15 : spectre d'émission du pic D' de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ et de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O₂.

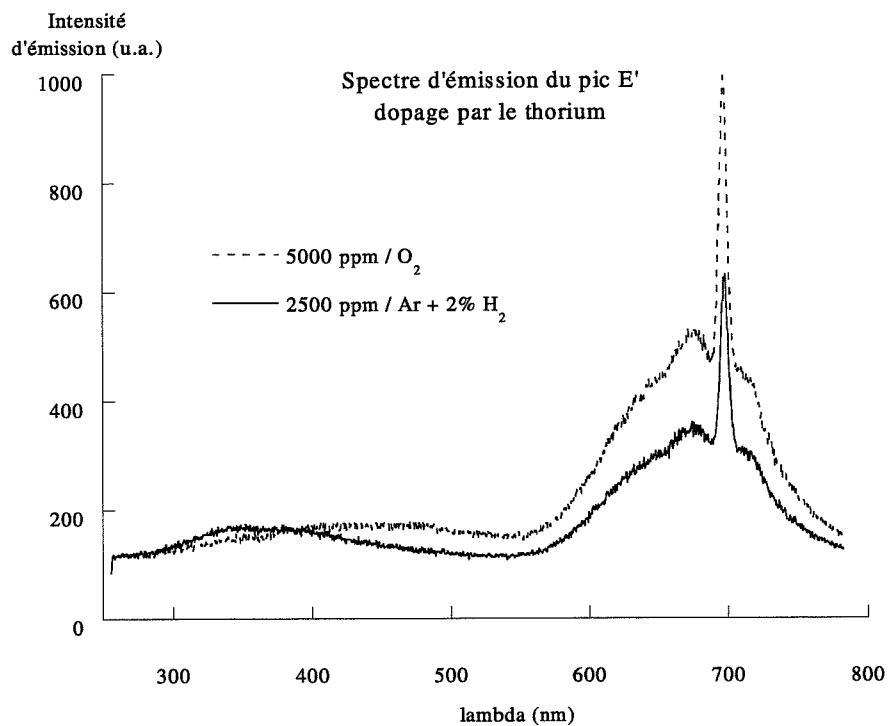


Figure III-16 : spectre d'émission du pic E' de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ et de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O₂.

1-3-2. Emission du pic D' des alumines α dopées par le thorium et le zirconium.

La figure III-17 illustre la différence d'intensité de TL entre les poudres dopées au zirconium et au thorium. Les mesures sont ici comparables car elles sont réalisées avec la même tension d'alimentation du photomultiplicateur. L'effet sensibilisateur du thorium est alors très visible car l'alumine dopée à 5000 ppm de zirconium présente une intensité de TL inférieure à celle obtenue pour le dopage avec la concentration en thorium la plus faible (25 ppm).

1-3-2-1. Conditions expérimentales.

Le spectre d'émission du pic D' de l'alumine dopée avec 1500 ppm de zirconium préparée sous O_2 ou sous $Ar + 2\% H_2$ (figure III-18) montre que le dopage au zirconium ne conduit pas à la présence d'une bande d'émission dans la gamme de détection du photomultiplicateur : ni celle relative aux centres F centrée sur 420 nm [MOL00], ni la large bande entre 450 et 500 nm. Il est donc logique que l'émission lumineuse mesurée par la photomultiplicateur soit plus faible dans le cas du zirconium par rapport au cas du thorium qui présente plusieurs bandes d'émission entre 300 et 600 nm.

1-3-2-2. Centres F et centres F^+ .

La seule émission détectée pour l'alumine α dopée par le zirconium est celle des ions Cr^{3+} , et son intensité est très forte. Nous pensons qu'il se produit un transfert d'énergie entre les centres F et les ions Cr^{3+} . Ce phénomène a déjà été observé par Daviller dans le cas d'alumine monocristalline dopée au chrome [DAV90]. Il a remarqué que l'émission des centres F correspond à la bande d'absorption du Cr^{3+} , ce qui explique pourquoi l'émission des centres F diminue avec la teneur en chrome. Ce transfert d'énergie entre les centres F et les ions Cr^{3+} aurait donc lieu pour les alumines α dopées par le zirconium et le thorium préparées par calcination sous $Ar + 2\% H_2$:

- dans le cas du zirconium, l'absorption par le chrome de l'émission relative aux centres F est totale : pas d'émission entre 300 et 450 nm / forte émission du Cr^{3+} .
- dans le cas du thorium, l'émission des centres F est aussi absorbée par les ions Cr^{3+} . Mais en même temps, la bande relative aux centres F^+ centrée sur 335 nm [MOL00] est atténuée, ce qui se manifeste par son décalage apparent vers 360 nm.

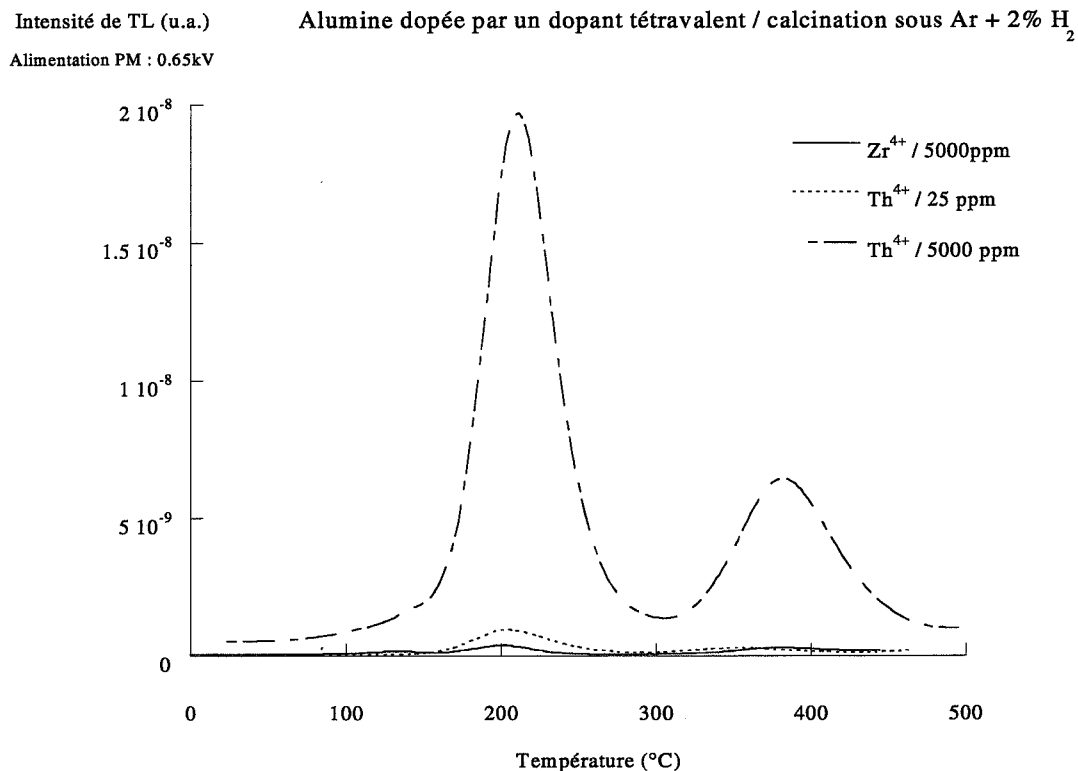


Figure III-17 : courbes de TL des aluminés dopées thorium ou zirconium préparées par calcination sous atmosphère réductrice.

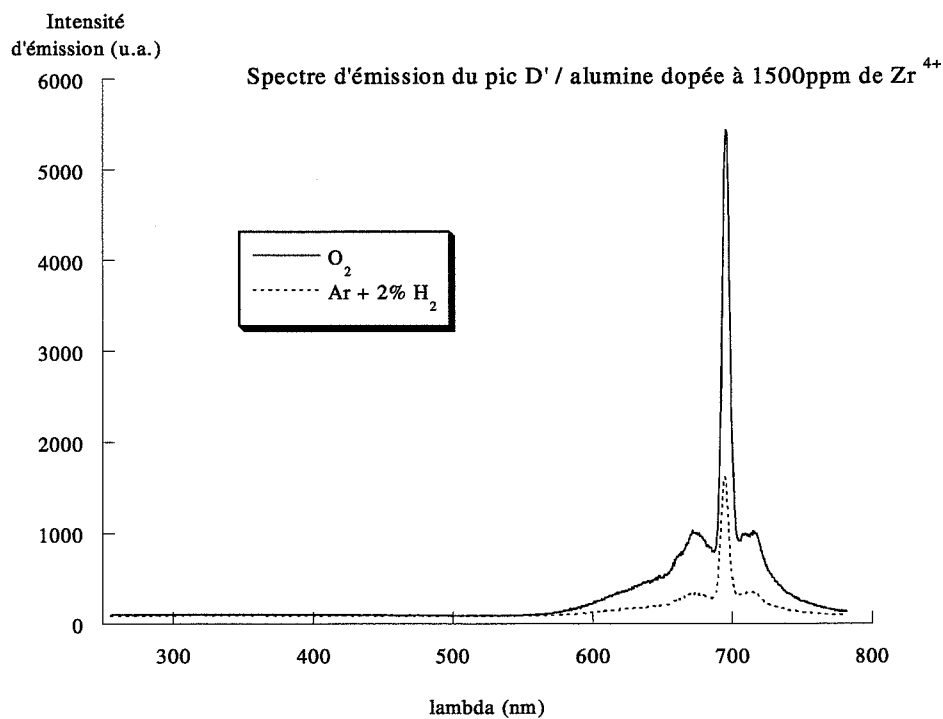


Figure III-18 : spectre d'émission du pic D' de l'alumine α dopée avec 1500 ppm de zirconium préparée par calcination sous O₂ et sous Ar + 2% H₂.

1-4. Les défauts ponctuels impliqués dans la TL du pic D'.

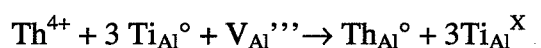
Les résultats obtenus sur les alumines polycristallines dopées par des cations tétravalents ont permis de confirmer les hypothèses avancées par Molnar [MOL00] quant aux défauts ponctuels impliqués dans les mécanismes de TL du pic dosimétrique de l'alumine, et de clarifier l'effet du thorium :

- Le défaut piège responsable du pic D' serait un défaut associé $V_{Al}-V_O$, association énergétiquement favorable de deux défauts initialement présents dans l'alumine.
- Les centres de recombinaison sont l'impureté Cr^{3+} et les centres F dans le cas de calcinations réductrices.
- Le dopage par le thorium conduit à l'apparition d'une large bande d'émission centrée sur 490 nm responsable de la forte intensité du pic D'.

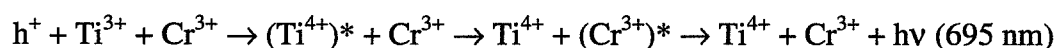
1-5. Les défauts ponctuels impliqués dans la TL du pic E'.

Les alumines dopées au zirconium sous atmosphère réductrice, et au thorium pour les deux atmosphères de calcination montrent une évolution du pic E' identique à celle du pic D' avec la teneur en dopant. Ce résultat semble surprenant par rapport à l'état des connaissances bibliographiques sur les défauts à l'origine du pic E'. En effet, son défaut piège est le chrome : Cr^{4+} ou Cr^{2+} créés lors de l'irradiation du solide (voir paragraphe 3-2-1-1, chapitre II). D'autre part, l'ion Cr^{3+} intervient comme centre de recombinaison dans tous nos échantillons. La présence et l'intensité du pic E' devraient donc être contrôlées par l'impureté chrome dans l'alumine γ de départ. Or l'intensité du pic E' est influencée par la présence de dopant tétravalent dans l'alumine.

Le titane, une autre impureté présente dans l'alumine de départ permet d'expliquer ce phénomène. En effet, l'insertion d'un dopant tétravalent comme le thorium en substitution d'un ion aluminium peut être compensée par la réduction du titane selon l'équilibre suivant :



Ensuite, comme nous l'avons vu au chapitre II, un transfert d'énergie entre le titane et le chrome a lieu lors de la recombinaison selon le mécanisme suivant proposé par Molnar [MOL00] :



Ainsi, le dopage de l'alumine par un cation tétravalent peut-être compensé par la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} . Il favorise alors la TL du pic E' par un mécanisme de transfert d'énergie entre les deux impuretés chrome et titane.

Le dopage de l'alumine α par le titane fait actuellement l'objet d'une nouvelle étude au laboratoire. Celle-ci devrait permettre de confirmer l'implication des ions Ti^{3+} dans les mécanismes de TL du pic E'.

2. Frittage.

Le comportement au frittage des alumines dopées au zirconium ou au thorium s'est révélé sensiblement identique pour les deux dopants. En effet, si les valeurs de retraits, de densités ou de vitesses sont différentes, les évolutions avec la teneur en dopant ou avec l'atmosphère de calcination quant à elles sont les mêmes. La partie de ce chapitre consacrée au frittage traite donc simultanément le cas des deux dopants.

2-1. Effet du dopage.

2-1-1. Evolution des densités avec la teneur en dopant.

Les figures III-19 et III-20 permettent de comparer les évolutions des densités avant et après frittage en fonction de l'atmosphère de calcination, et de la teneur en dopant :

- * L'atmosphère de calcination n'a pas d'influence sur les valeurs de densités obtenues.
- * Les densités à vert évoluent faiblement avec des valeurs comprises entre 44 et 48%.
- * Les densités finales pour leur part augmentent rapidement de 70 à 90% pour les faibles teneurs dopantes, puis se stabilisent au-delà de 500 ppm pour le zirconium et le thorium.

Les densités finales des échantillons dopés au thorium sont meilleures que celles des alumines dopées au zirconium, mais elles diminuent pour une teneur en dopant supérieure à 2500 ppm. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

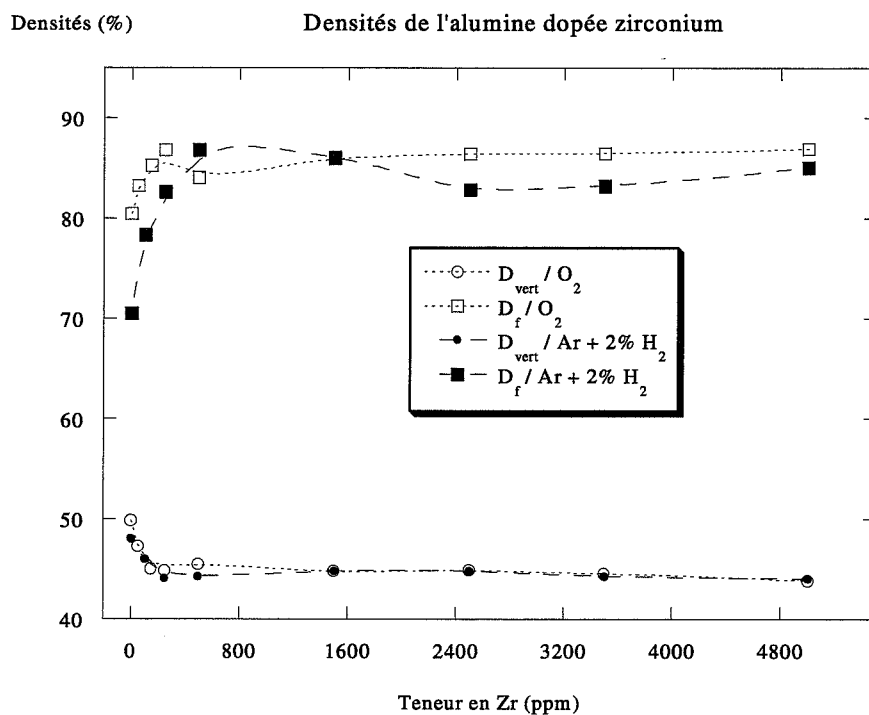


Figure III-19 : évolution des densités à vert et finales en fonction de la teneur en zirconium de l'alumine α préparée par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

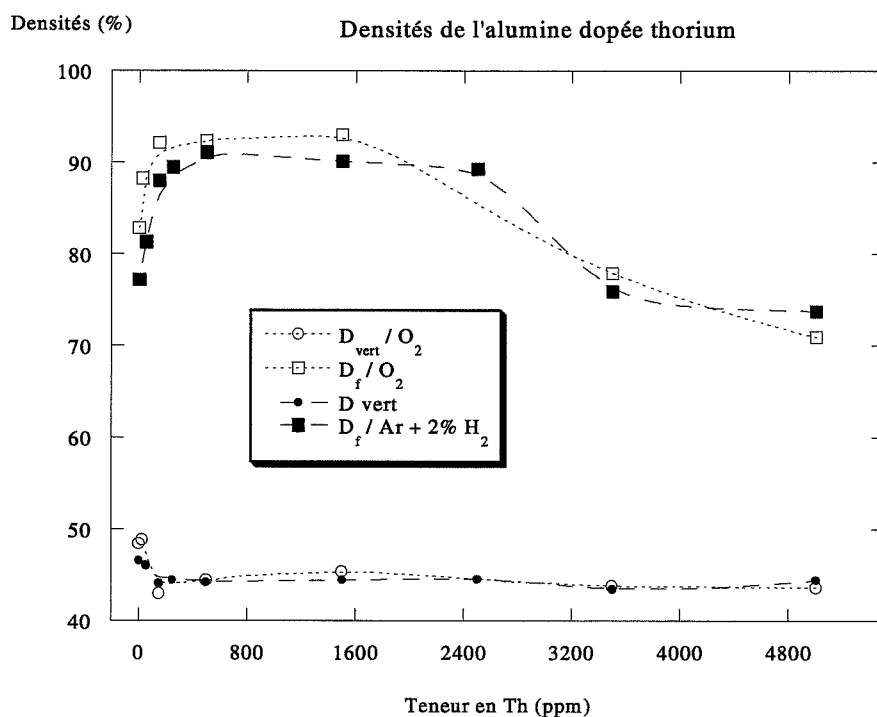


Figure III-20 : évolution des densités à vert et finales en fonction de la teneur en thorium de l'alumine α préparée par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

2-1-2. Evolution de la surface spécifique avec la teneur en dopant.

Les surfaces spécifiques des poudres d'alumine dopées évoluent de la même façon avec la teneur en dopant : pour les faibles concentrations, la surface spécifique augmente fortement jusqu'à la même concentration seuil de 500 ppm. Au-delà elle se stabilise (figure III-21).

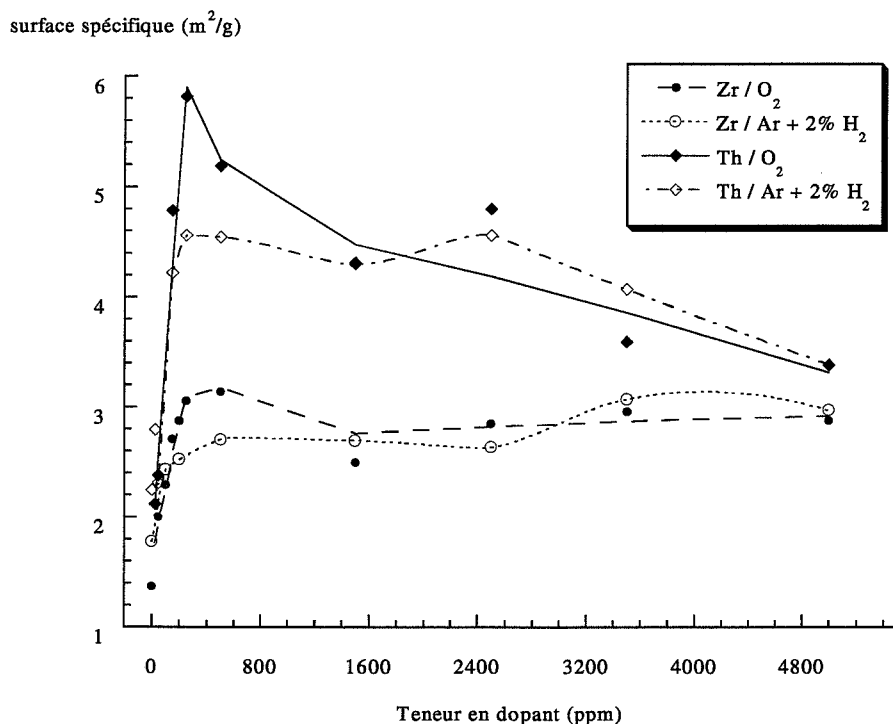


Figure III-21 : évolution de la surface spécifique en fonction de la teneur en zirconium ou en thorium de l'alumine α préparée par calcination sous O₂ ou sous Ar + 2% H₂.

Comme pour les densités finales, les valeurs de surface spécifique sont supérieures pour le dopage par le thorium par rapport au cas du zirconium. Badkar et Bailey [BAD76] ont expliqué que le mécanisme de transformation de l'alumine issue de la voie alun se produit selon un processus de germination croissance. Au cours de ce mécanisme, la phase $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ croît aux dépens de la phase γ , figeant ainsi son squelette et sa structure vermiculaire. L'alumine α formée se compose donc de pores allongés et interconnectés, et d'un squelette en forme de « *finger-like branches* ». Ensuite, les grains d'alumine α commencent à grossir. Or la transformation de l'alumine γ en alumine α se produit à plus haute température pour un dopage par le thorium comme on peut le voir sur la figure III-22, ce qui signifie que la structure filamenteuse de la phase γ est conservée plus longtemps. L'écart de température de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ explique donc pourquoi les surfaces spécifiques sont plus élevées pour un dopage au thorium par rapport au dopage au zirconium. Ce phénomène a également été

observé par Dauzat [DAU89] lorsqu'il a étudié les cinétiques de transformation des alumines de transition en alumine α en fonction de différents dopants cationiques. Il a montré que le dopage de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ par Th^{4+} ou Zr^{4+} a un effet fortement ralentisseur sur les transformations $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, et que cet effet est le plus marqué pour le thorium.

La décroissance qui est observée pour les fortes teneurs en thorium est attribuée à la présence de la thorine détectée par diffractométrie des rayons X à partir de 1500 ppm.

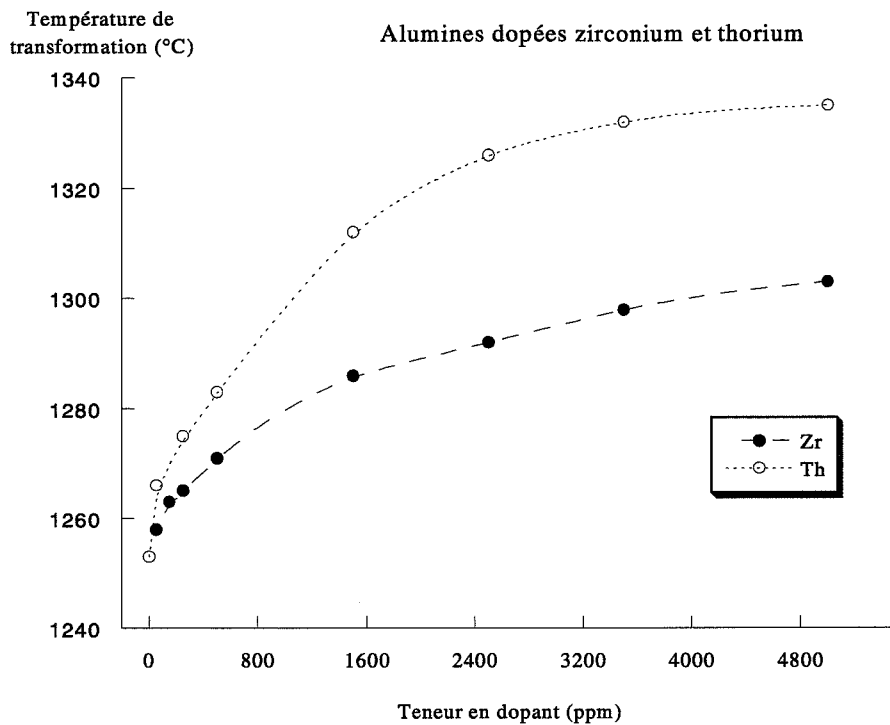


Figure III-22 : valeurs des températures de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ en fonction de la teneur en dopant.

2-1-3. Résultats de dilatométrie.

2-1-3-1. Analyse dilatométrique pour des préparations par calcination sous O_2 .

Les résultats de dilatométrie (retrait et vitesse) des échantillons d'alumine dopée au zirconium et au thorium et préparée par calcination sous O_2 ou sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ sont présentés dans leur ensemble en annexe 1 et 2. Ceux présentés dans ce paragraphe concernent les échantillons préparés par calcination sous atmosphère oxydante, mais les observations et les conclusions sont également valables dans le cas de calcinations réductrices. Seules les valeurs de retrait sont différentes.

2-1-3-1-1. Effet du procédé de dopage.

La figure III-23 représente les courbes de dilatométrie obtenues pour des aluminés purs et imprégnés préparées par calcination sous O_2 . Les signaux nommés 0 ppm / HCl et 0 ppm / HNO_3 correspondent respectivement à une imprégnation à partir d'une solution d'éthanol et d'acide chlorhydrique pour le dopage par le zirconium, ou d'éthanol et d'acide nitrique pour le dopage par le thorium. Ces échantillons rendent donc compte de la méthode de dopage et correspondent aux échantillons de référence. Pour les deux dopants, le procédé de dopage est néfaste au frittage : en effet, le frittage de 0 ppm / HCl, et ainsi que celui de 0 ppm / HNO_3 , est retardé de $200^\circ C$ environ par rapport à l'alumine pure, et les retraits sont inférieurs. L'effet de l'acide chlorhydrique est plus marquée que celui de l'acide nitrique.

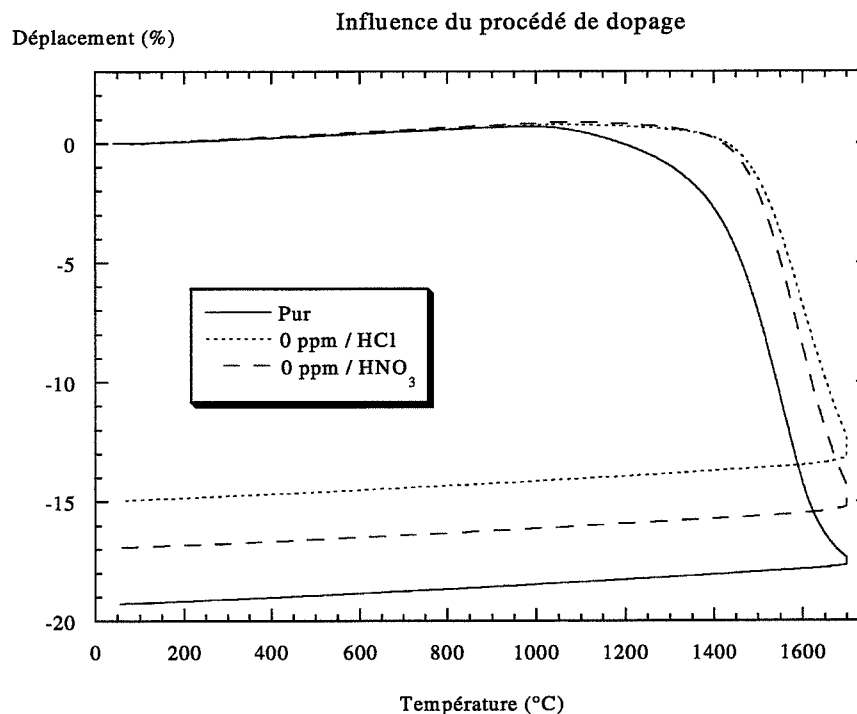


Figure III-23 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α pure, de l'alumine α traitée avec HCl et de l'alumine α traitée avec HNO_3 préparée par calcination sous O_2 .

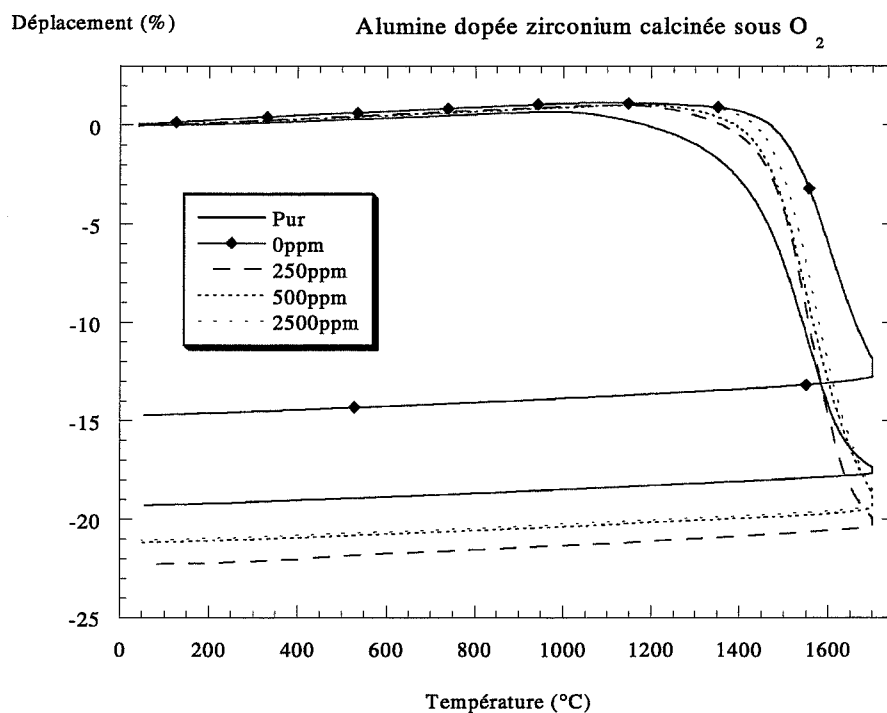


Figure III-24 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec le zirconium préparée par calcination sous O_2 .

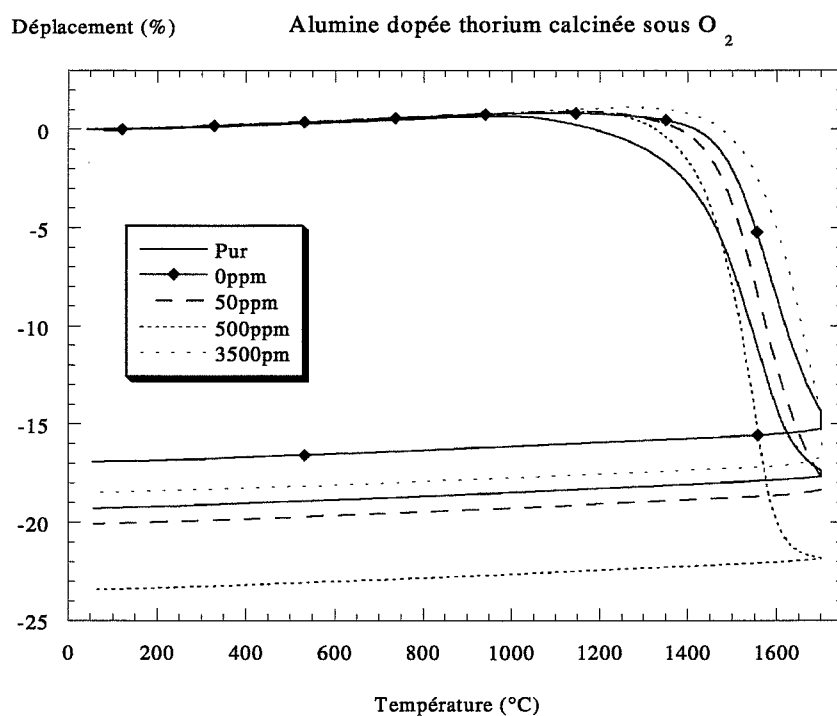


Figure III-25 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec le thorium préparée par calcination sous O_2 .

2-1-3-1-2. Effet du dopage.

Les figures III-24 et III-25 rendent compte du retrait en cours de frittage des alumines dopées au zirconium ou au thorium. Dans les deux cas, le dopage améliore le frittage par rapport à l'alumine 0 ppm, et même rattrape en partie le retard occasionné par le procédé de dopage à partir d'une teneur de 250 ppm en Zr et de 50 ppm en Th. Ce résultat est particulièrement visible sur la figure III-26 dans le cas du dopage au zirconium où les premières teneurs en dopants sont représentées. Cependant, comme pour les densités et les surfaces spécifiques, il existe une concentration seuil en dopant au-delà de laquelle le phénomène s'inverse. Ainsi, un optimum semble être obtenu pour l'alumine α dopée avec 250 ppm de zirconium (III-24) et pour l'alumine α dopée avec 500 ppm de thorium (III-25). Pour des teneurs supérieures en dopant, le frittage démarre de nouveau à plus haute température et le retrait final est moins élevé.

2-1-3-1-3. Effet de l'acide.

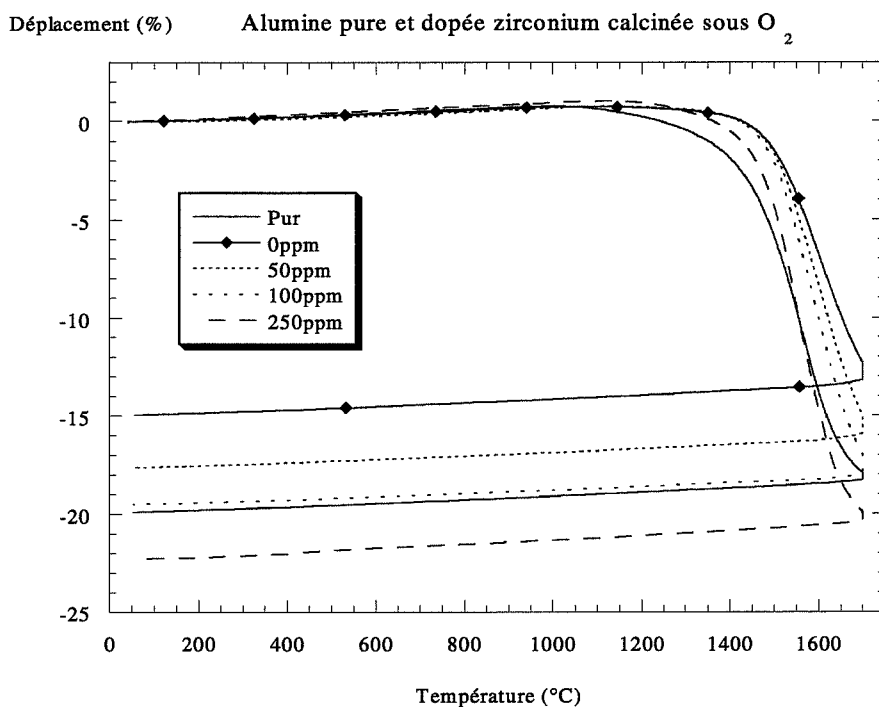


Figure III-26 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec de faibles teneurs en zirconium préparée par calcination sous O_2 .

Les résultats de la figure III-26 ont été interprétés en fonction de la teneur en dopant cationique. Pourtant, le comportement au frittage des poudres d'alumine dopées pourrait s'expliquer par un effet de l'acide. En effet, de par le protocole de dopage que nous utilisons,

lorsque la teneur en dopant augmente, la teneur en acide diminue. Par exemple un dopage à 250 ppm de zirconium correspond à un ajout de 19000 ppm d'acide chlorhydrique dans la solution d'imprégnation. Il se pourrait donc que l'amélioration au frittage que nous avons attribuée à la présence de dopant soit provoquée par la diminution de la teneur en acide dans les solutions d'imprégnation. La figure III-27 compare les résultats précédents avec ceux d'une alumine imprégnée par une solution d'éthanol et d'acide chlorhydrique à 19000 ppm. Le frittage de cette dernière est un peu moins bon que celui obtenu pour l'alumine 20000 ppm (soit 0 ppm en Zr^{4+}), et ne correspond pas à l'alumine α dopée avec 250 ppm de zirconium. Cela nous permet de conclure que c'est bien le dopage cationique qui améliore le frittage.

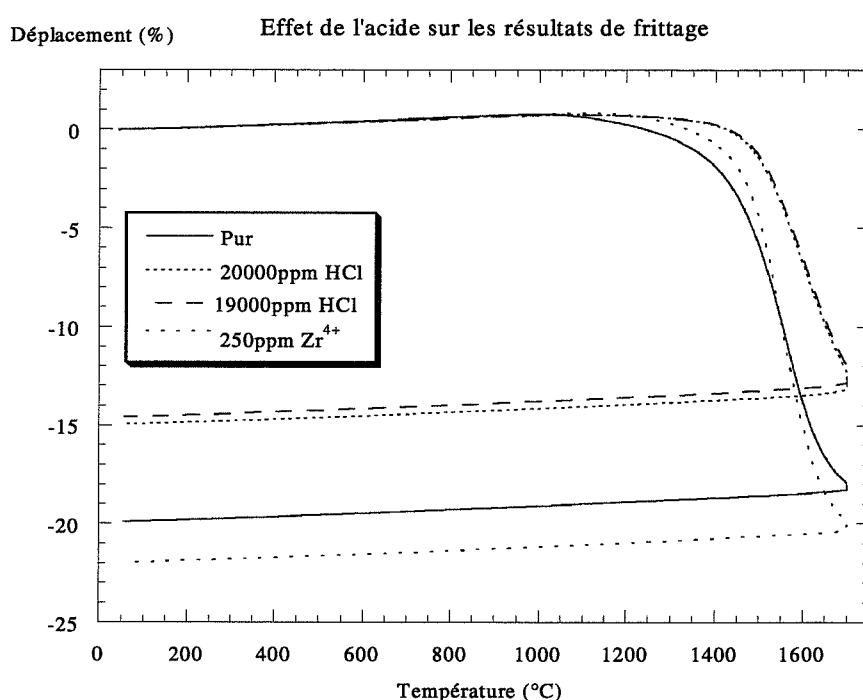


Figure III-27 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α pure, de l'alumine α dopée avec HCl ou de l'alumine α dopée avec 250 ppm de zirconium et préparée par calcination sous O_2 .

2-1-3-2. Vitesse de retrait pour des préparations par calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

Comme cela a été montré au chapitre II pour l'alumine α pure, une atmosphère de calcination réductrice lors de la préparation des poudres conduit à la présence de pics de frittage d'allures irrégulières. Ce phénomène est également observé pour les aluminas dopées par des cations tétravalents et préparées par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ (figures III-28 et III-29). L'allure inhabituelle des vitesses de frittage rend délicate leur interprétation. Nous pouvons néanmoins faire plusieurs commentaires :

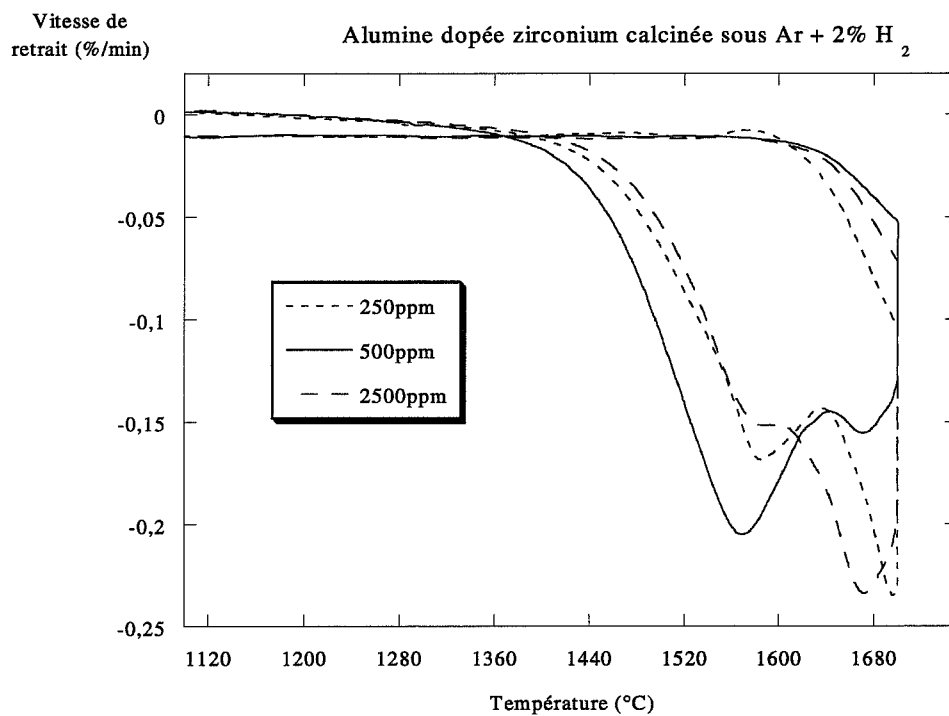


Figure III-28 : vitesse de retrait de l'alumine α dopée avec le zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

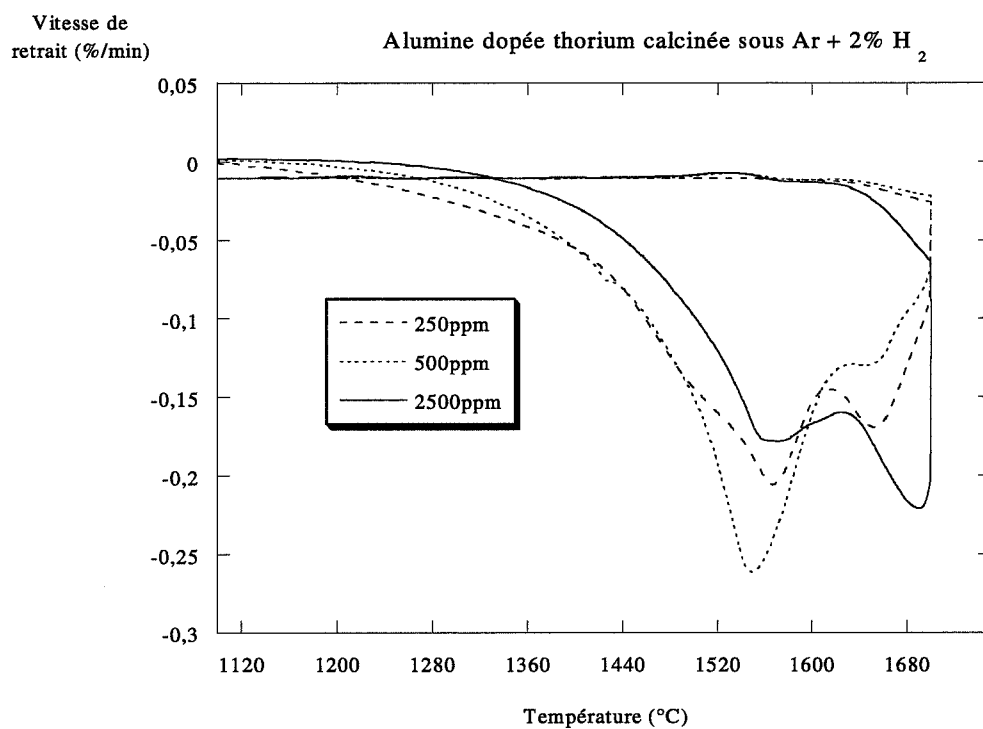


Figure III-29 : vitesse de retrait de l'alumine α dopée avec le thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

- les températures des pics de vitesse maximale (notées T_M) évoluent avec la teneur en dopant et passent par un minimum à 500 ppm.
- les valeurs de vitesses augmentent d'abord avec la teneur en dopant, mais diminuent pour les plus fortes concentrations. D'autre part, elles sont plus élevées que dans le cas de l'alumine α pure (figure II-14).
- si l'on considère dans un premier temps que les vitesses de frittage se composent de deux pics distincts, les valeurs de vitesse ne présentent pas à priori d'évolution logique entre elles.
- de manière générale pour une même teneur en dopant, T_M est inférieure sous O_2 par rapport à $Ar + 2\% H_2$ tandis que les valeurs de vitesses sont supérieures, comme cela a été observé sur l'alumine pure.

Le dopage de l'alumine par Zr ou Th est favorable à son frittage pour des teneurs en dopants de l'ordre de 250-500 ppm. A des concentrations inférieures, le procédé de dopage, nuit au frittage, et retarde donc l'effet positif du dopage. Pour des concentrations supérieures, le retrait diminue et la vitesse maximum de frittage est obtenue à plus haute température. L'effet positif du dopage s'explique par une stabilisation de la surface spécifique des poudres d'alumine à des valeurs supérieures de celle de l'alumine pure. Cette explication est justifiée pour les deux atmosphères de calcination.

2-2. Effet de l'atmosphère de préparation des poudres.

2-2-1. Evolution de T_M avec la teneur en dopant.

Une calcination sous atmosphère réductrice lors de la préparation des poudres conduit à la présence de pics de vitesse de frittage d'allure particulière. Les températures T_M relevées aux vitesses maximum sont représentées en fonction de la teneur en dopant aux figures III-30 et III-31 pour les deux atmosphères de calcination. Les évolutions des trois pics sont identiques : une diminution importante de la température jusqu'à une concentration de 250-500 ppm en dopant, suivie d'une légère augmentation pour les plus fortes teneurs. Un point intéressant à souligner est que les aluminés dopés zirconium ou thorium préparées par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ présentent deux pics de vitesse dont l'évolution avec la teneur en dopant est exactement la même. Or au chapitre II, nous avons émis deux hypothèses pour expliquer la nature du pic de frittage :

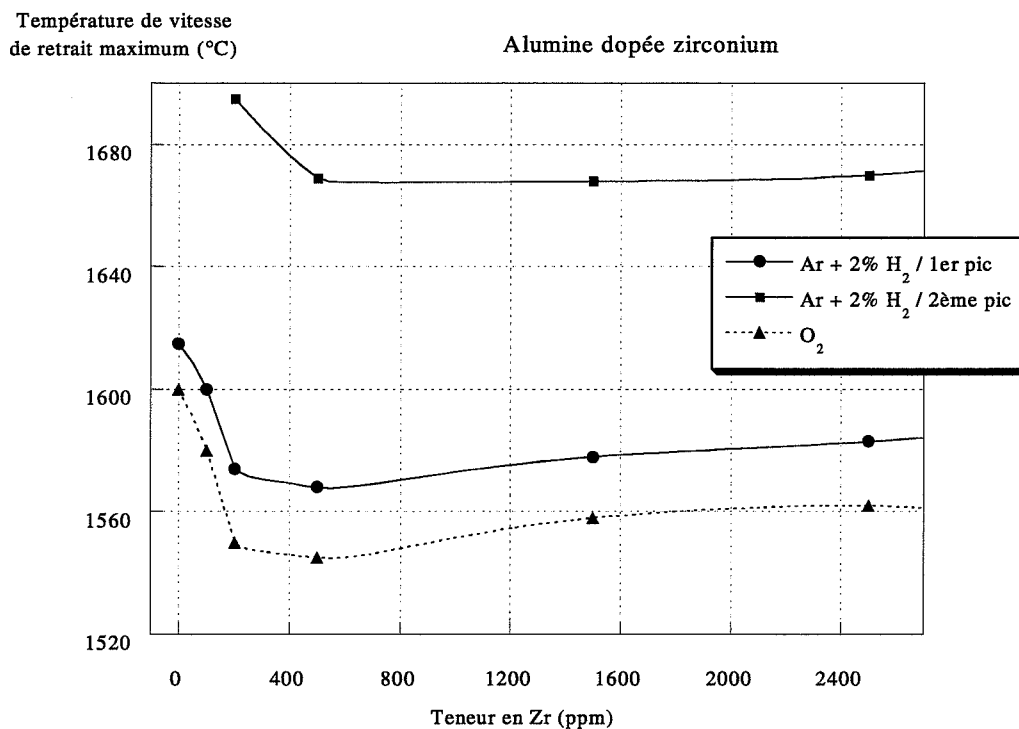


Figure III-30 : évolution des températures vitesse de retrait maximum avec la teneur en zirconium pour les aluminas α préparées par calcination sous O₂ et sous Ar + 2% H₂.

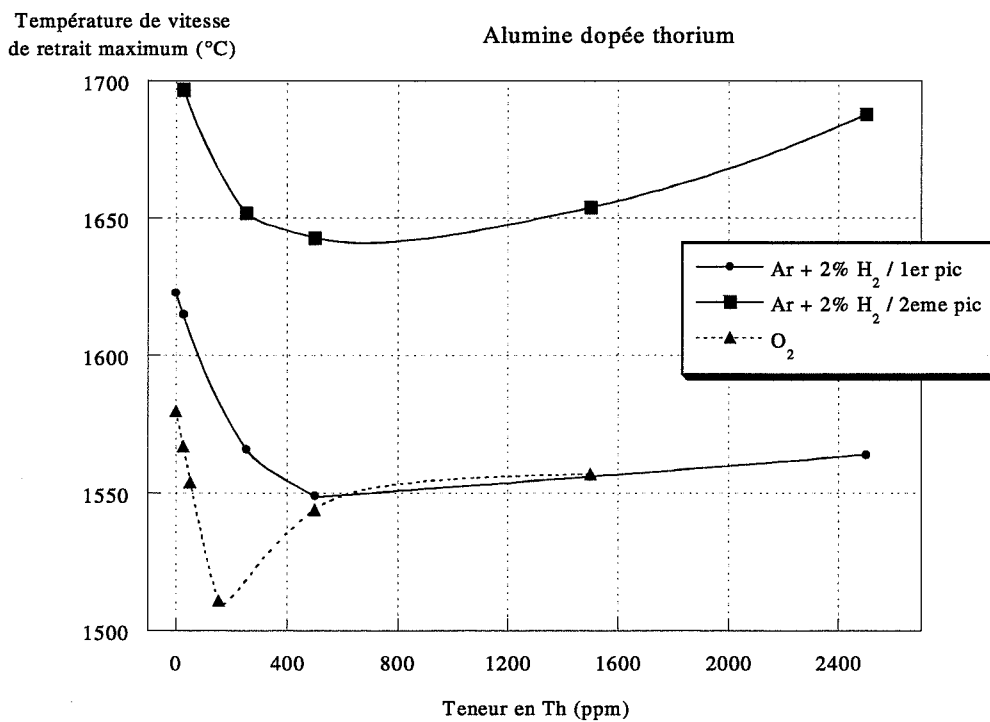


Figure III-31 : évolution des températures de vitesse de retrait maximum avec la teneur en thorium pour les aluminas α préparées par calcination sous O₂ et sous Ar + 2% H₂.

- 1- s'il s'agit de deux pics distincts, ils seraient relatifs à des mécanismes de diffusion différents.
- 2- s'il s'agit d'un seul pic, il présenterait une discontinuité sous la forme d'un ralentissement de la vitesse de frittage.

2-2-1-1. Deux pics distincts.

Les travaux de Carry et al résumés au chapitre II attribuent la présence d'un pic de vitesse anormal à la ségrégation et à la précipitation d'une seconde phase dans le cas du dopage de l'alumine par l'yttrium et le magnésium, ou par le titane. Nous pouvons supposer que ce phénomène se produit également dans le cas du frittage des aluminés α dopés par le zirconium ou le thorium et préparées par calcination sous Ar + 2% H₂ dans la mesure où une atmosphère réductrice ne favorise pas l'insertion de dopants tétravalents dans l'alumine. D'ailleurs, les phases ZrO₂ et ThO₂ sont détectées par diffractométrie des rayons X dès 250 ppm de dopant. Le fait qu'elles ne soient pas mises en évidence pour de plus faibles teneurs ne signifient pas qu'elles sont absentes, mais plutôt probablement en trop faible quantité pour pouvoir être détectées par cette technique. Nous pourrions donc penser que l'allure irrégulière des pics de vitesse est due à la ségrégation et à la précipitation de ces phases secondaires. Cependant, cette hypothèse ne nous satisfait pas pleinement car la zircone et la thorine sont également présentes dans les échantillons frittés et calcinés sous atmosphère oxydante. Or pour cette atmosphère de calcination, les pics de vitesse ont une allure tout à fait habituelle.

2-2-1-2. Un pic unique « accidenté ».

L'hypothèse d'un seul pic de frittage présentant une discontinuité est cohérente avec les résultats obtenus sur les aluminés dopés, et explique pourquoi les deux maxima de température suivent une même évolution avec la teneur en dopant. Ainsi la perturbation du pic de vitesse serait due à un phénomène révélé par l'atmosphère réductrice. Cependant, le rôle des impuretés dans cette irrégularité reste encore indéfini.

2-2-2. Microstructures.

Les microstructures d'échantillons purs et dopés sont présentées aux figures III-32 à III-37.

La porosité est très importante dans tous les cas : elle est essentiellement intergranulaire, mais on distingue également de la porosité intragranulaire notamment sous atmosphère oxydante. De plus, les résultats sont semblables pour le zirconium et pour le thorium, même si la porosité est plus importante pour l'alumine α dopée par le zirconium.

L'atmosphère de calcination des poudres a aussi une forte influence sur les microstructures :

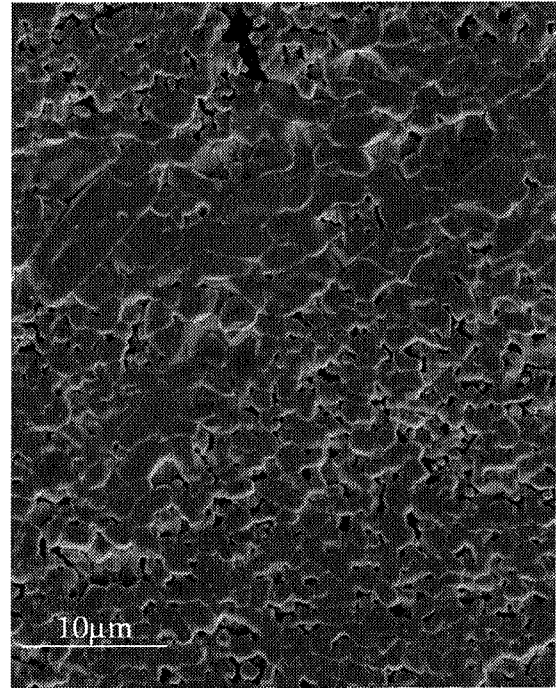
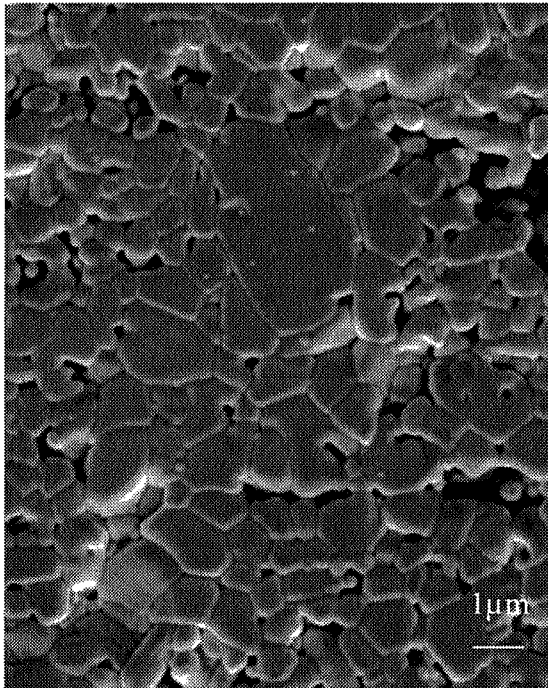


Figure III-32 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de zirconium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

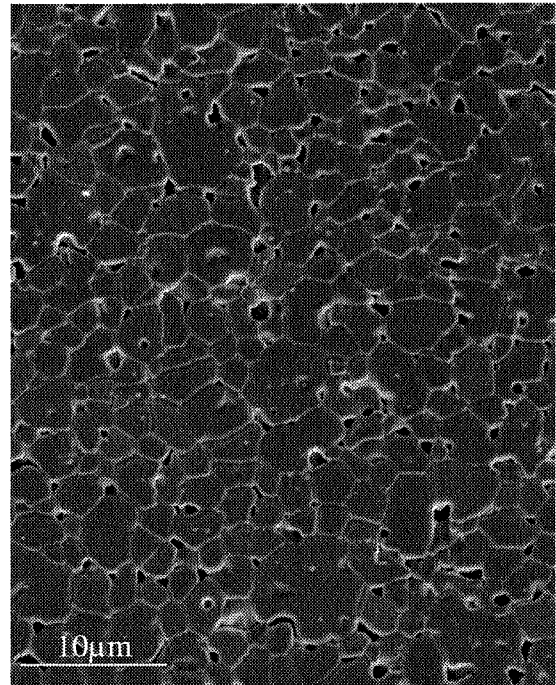
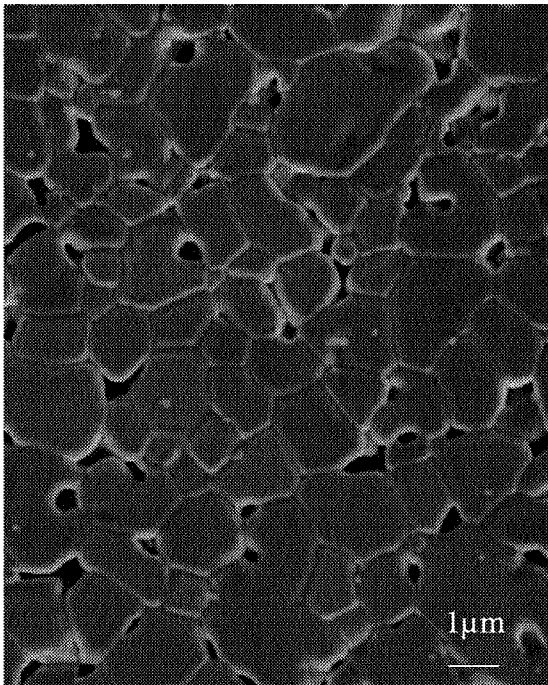


Figure III-33 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de zirconium préparée par calcination sous O₂

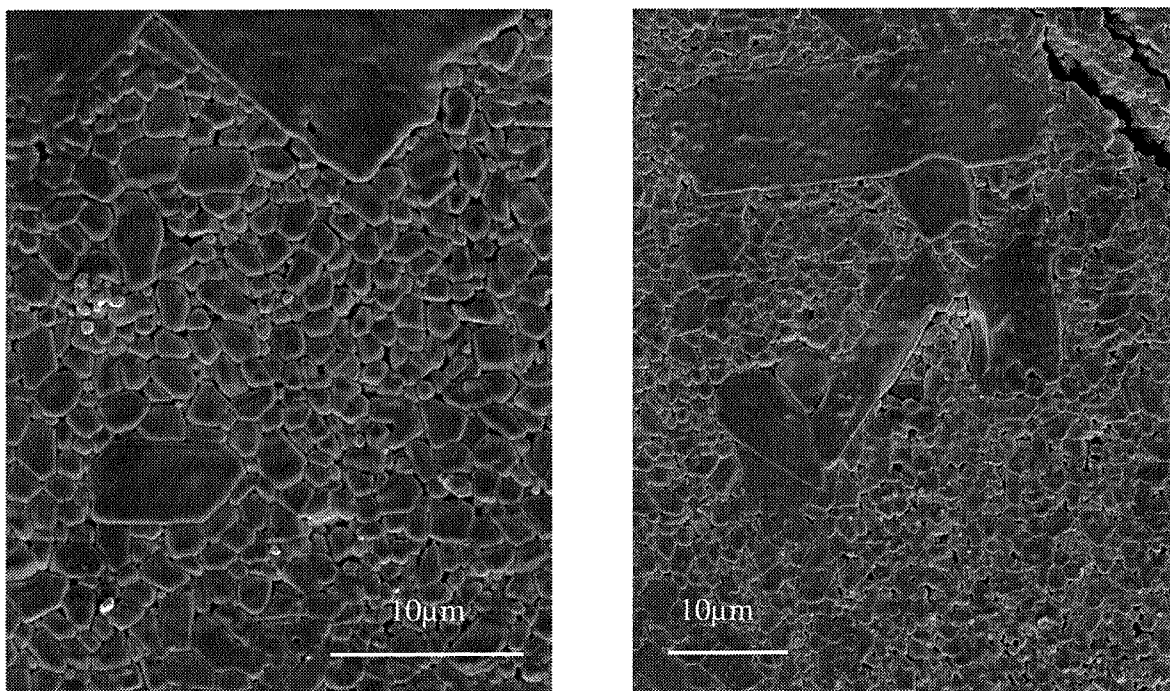


Figure III-34 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 500 ppm de thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

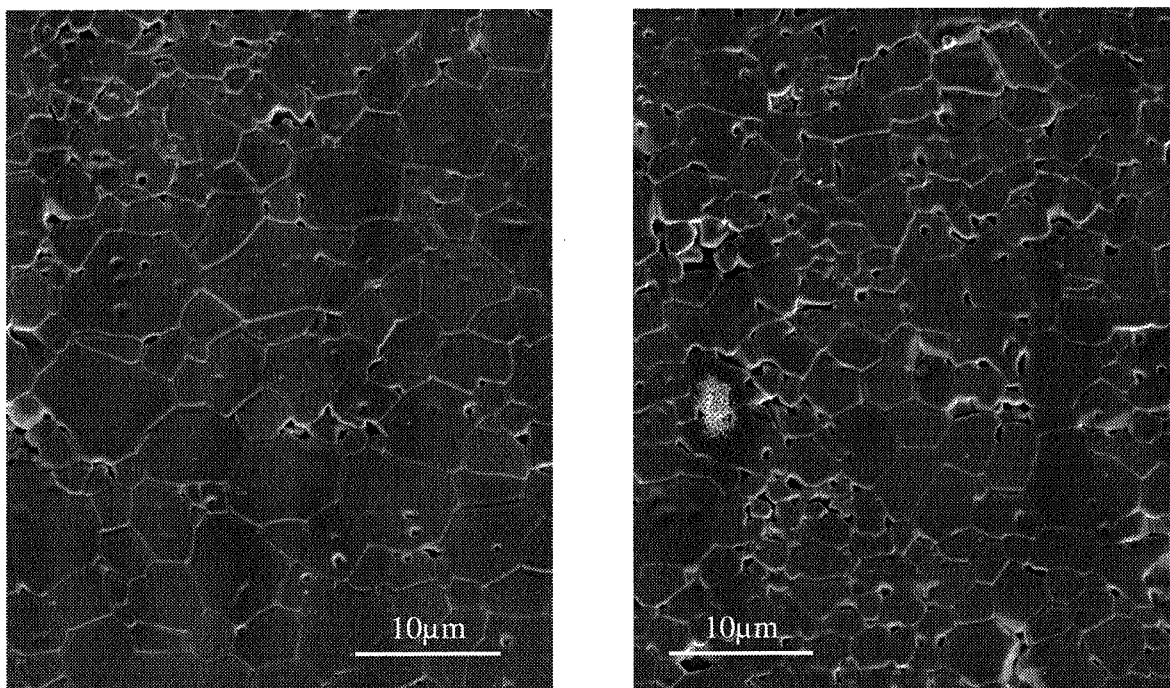


Figure III-35 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 500 ppm de thorium préparée par calcination sous O₂.

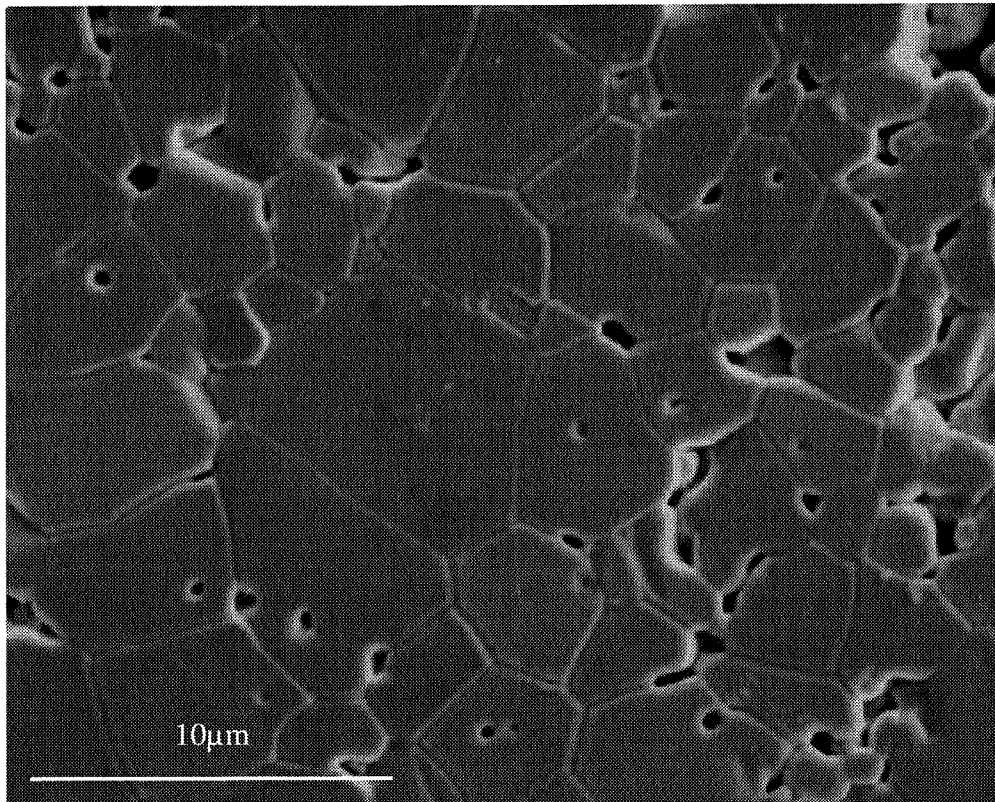


Figure III-36 : photo MEB de l'alumine α pure préparée par calcination sous O_2 .

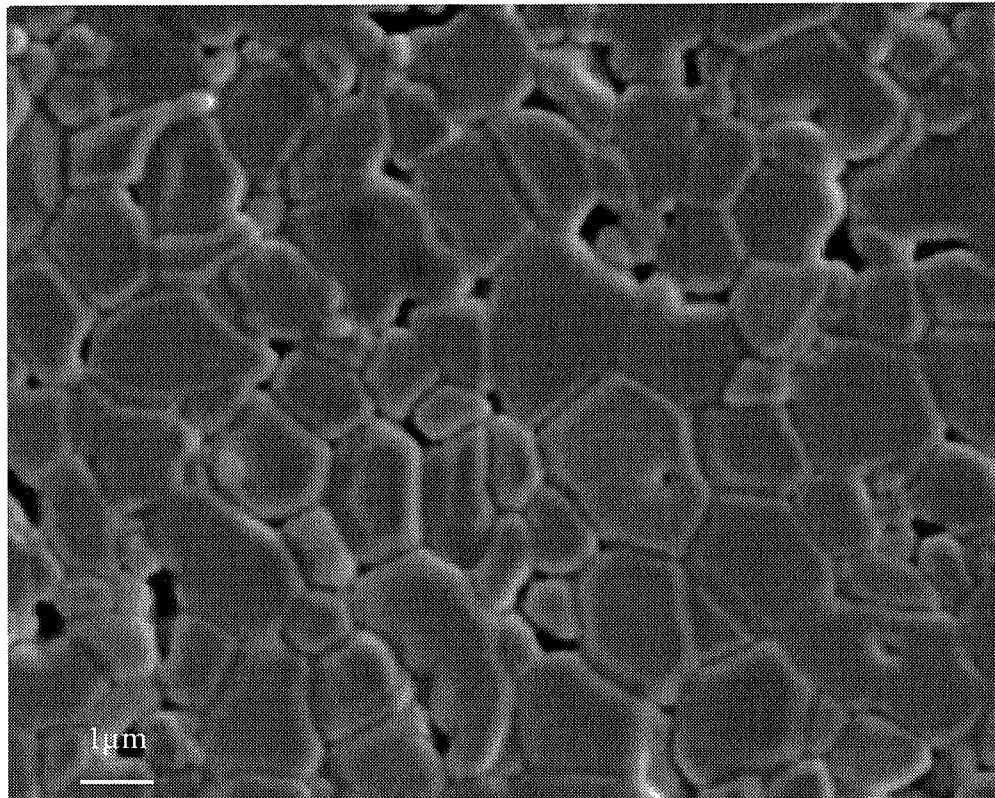


Figure III-37 : photo MEB de l'alumine α pure préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

* elles sont homogènes quel que soit l'échantillon lors de calcinations sous O_2 , mais elles font apparaître un grossissement exagéré des grains pour les alumines dopées et préparées par calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

* les tailles des autres grains sur les échantillons préparés par calcination sous $Ar + 2\% H_2$ sont plus petites que celles des grains des échantillons préparés par calcination sous O_2 .

2-2-2-1. Tailles de grains.

Les échantillons, purs ou dopés, montrent une taille de grains inférieure dans le cas d'une calcination réductrice par rapport à une calcination oxydante. Ce résultat vient encore étayer l'hypothèse selon laquelle la limite de solubilité des dopants est inférieure sous $Ar + 2\% H_2$ par rapport à O_2 . En effet, dans les deux cas, les phases ZrO_2 et ThO_2 apparaissent lors du frittage, mais les tailles de grains correspondantes, et donc les concentrations limites en impuretés aux joints de grains, sont plus faibles sous $Ar + 2\% H_2$.

2-2-2-2. Grossissement des grains.

Nous avons vu au chapitre II que le phénomène de grossissement exagéré des grains dans l'alumine a été relié ces dernières années à l'apparition d'un film liquide à la surface des grains lors du frittage. Ces dernières observations pourraient donc permettre d'attribuer l'irrégularité des pics de vitesse à la présence d'une phase visqueuse en cours de frittage. Cependant, aucun grossissement exagéré des grains n'a été observé pour les alumines pures (figures III-36 et III-37), tandis que l'irrégularité du pic de vitesse est bien présente (figure II-14).

Coble et al [HAN89b] ont proposé que le grossissement exagéré des grains était dû à l'apparition d'un film liquide, lui-même dû à la présence d'impuretés (silicium ; calcium) dans l'alumine d'origine. Un ajout de MgO augmente alors la solubilité de Si^{4+} dans l'alumine par compensation mutuelle de charge, diminue la ségrégation de l'impureté aux joints de grains ainsi que la teneur en phase liquide, et empêche le grossissement anormal des grains. La comparaison de leurs conclusions avec les résultats de cette étude permet les interprétations suivantes :

- l'alumine α non dopée admet une concentration en impuretés suffisante pour permettre l'apparition d'un film liquide pendant le frittage. Celui-ci conduit à une vitesse de retrait d'allure irrégulière, mais se trouve en trop faible proportion pour conduire au grossissement exagéré des grains. D'après le tableau I-1, le silicium est l'impureté la plus probable.

- le dopage de l'alumine par des cations tétravalents augmente la ségrégation de Si^{4+} aux joints de grains et favorise l'apparition de la phase liquide. Celle-ci est toujours à l'origine de la discontinuité du pic de vitesse de frittage, et sa quantité plus importante conduit alors à une vitesse de frittage supérieure par rapport à l'alumine α pure, et au grossissement exagéré des grains.

Le grossissement exagéré des grains ainsi que l'allure irrégulière du pic de vitesse ont donc bien pour origine les impuretés en présence dans l'alumine initiale, notamment le silicium. Coble et al ont proposé une augmentation de la solubilité de Si^{4+} par compensation mutuelle de charge avec Mg^{2+} . Dans le cas présent, c'est l'atmosphère de calcination oxydante qui augmente la solubilité de Si^{4+} dans la matrice, puisqu'une calcination sous O_2 favorise la création de lacunes d'aluminium susceptibles de compenser la présence de $\text{Si}_{\text{Al}}^\circ$ dans la structure. L'atmosphère réductrice par contre favorise la création de défaut ponctuels de type donneur ($\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ ou $\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$), ce qui est défavorable à l'insertion du silicium dans l'alumine. Nous avons émis l'hypothèse au chapitre II que l'atmosphère agissait sur l'impureté en changeant son état de valence. En réalité, l'atmosphère influe sur la solubilité de l'impureté dans la matrice.

La solubilité dans l'alumine α de dopants tétravalents comme Si^{4+} , Zr^{4+} ou Th^{4+} est modifiée par l'atmosphère de préparation des poudres : une atmosphère de calcination oxydante favorise leur insertion tandis qu'une atmosphère de calcination réductrice la limite. La ségrégation de ces espèces aux joints de grains, puis la précipitation de nouvelles phases sont donc favorisées par une préparation des poudres d'alumine α par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$. Nous pensons que ce phénomène est à l'origine de l'allure irrégulière des vitesses de frittage obtenues dans le cas de l'atmosphère réductrice. Cette nouvelle phase n'a pas été identifiée, mais nous pensons qu'il s'agit d'une phase amorphe d'alumino-silicate de calcium connue pour provoquer un grossissement exagéré des grains lors du frittage de l'alumine, comme nous l'avons observé pour les échantillons préparés par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

2-2-3. Alumine fortement dopée par le thorium.

Le dopage de l'alumine par le thorium à 3500 et 5000 ppm n'est pas favorable à son frittage dans la mesure où les valeurs de densités finales sont inférieures à celles obtenues pour de plus faibles teneurs (figure III-20). Les courbes de dilatométrie d'alumines préparées par calcination sous atmosphère oxydante ou réductrice montrent d'ailleurs qu'à partir de 1500 ppm, une augmentation de la teneur en thorium provoque une diminution du retrait (figures III-38 et III-39).

Des photos MEB des échantillons dopés à 5000 ppm en thorium et préparés par calcination sous O_2 ou sous $Ar + 2\% H_2$ sont présentées en figures III-40 et III-41. Les photos à faible grossissement (a) confirment que les structures sont très poreuses et hétérogènes, avec la présence de larges fissures et de zones plus denses. Par contre, aucun grossissement exagéré des grains n'est observé. A fort grossissement (b), on peut distinguer deux types de microstructures qui sont intimement mêlées et ne s'étalent que sur quelques grains (10-20 μm) :

- des zones très poreuses de petits grains sphériques $\leq 1 \mu m$.
- des zones denses de grains de 2-3 μm .

Le procédé de dopage qui est utilisé consiste à déposer les cations dopants à la surface des grains d'alumine γ , et de les faire ensuite diffuser en volume. Dans le cas où le dopage conduirait à l'apparition d'une nouvelle phase, celle-ci se formerait en surface, et sa croissance se ferait sous la forme d'une coquille autour du grain d'alumine. La thorine a effectivement été détectée par diffractométrie des rayons X sur les poudres de d'alumine α dopées avec 3500 et 5000 ppm de thorium. La phase ThO_2 doit donc être présente, même sous la forme d'une fine couche, à la surface des grains avant frittage. Nous avons supposé que les zones poreuses à petits grains correspondent à des grains d'alumine recouverts de ThO_2 , et que cette phase empêche ensuite la densification de αAl_2O_3 . Par contre, les zones plus denses correspondraient dans cette hypothèse au frittage des grains d'alumine α qui n'ont pas été recouverts de thorine.

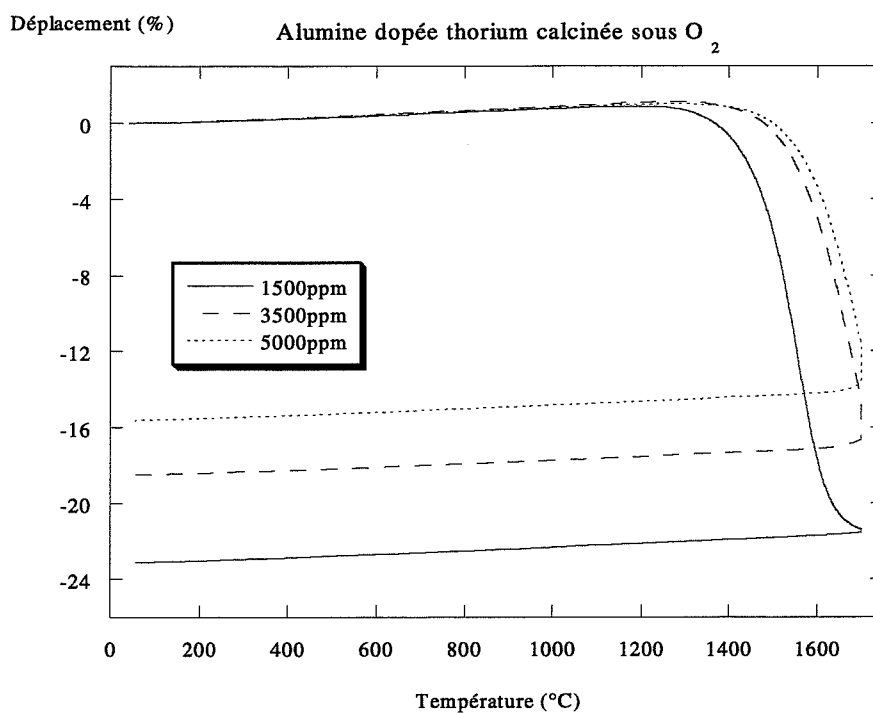


Figure III-38 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec 1500, 3500, 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O_2 .

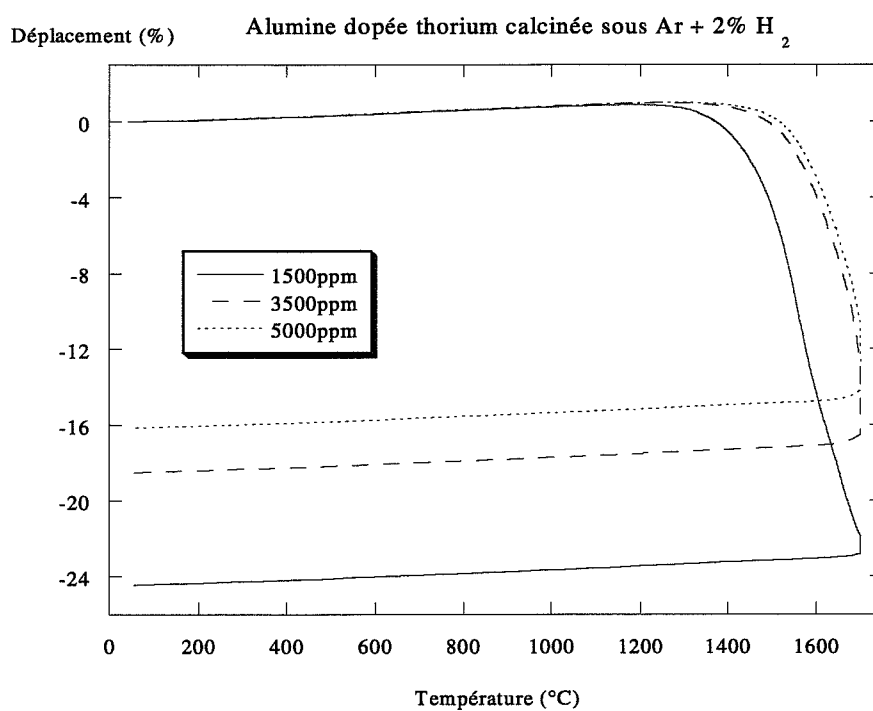


Figure III-39 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec 1500, 3500, 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$.

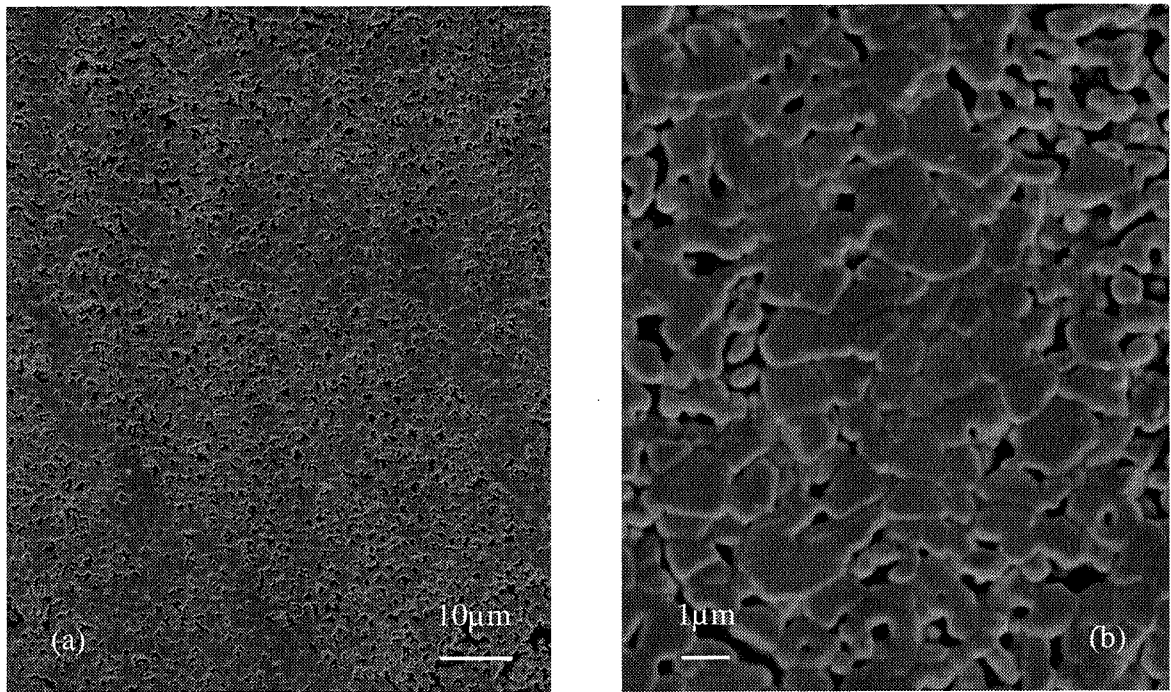


Figure III-41 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

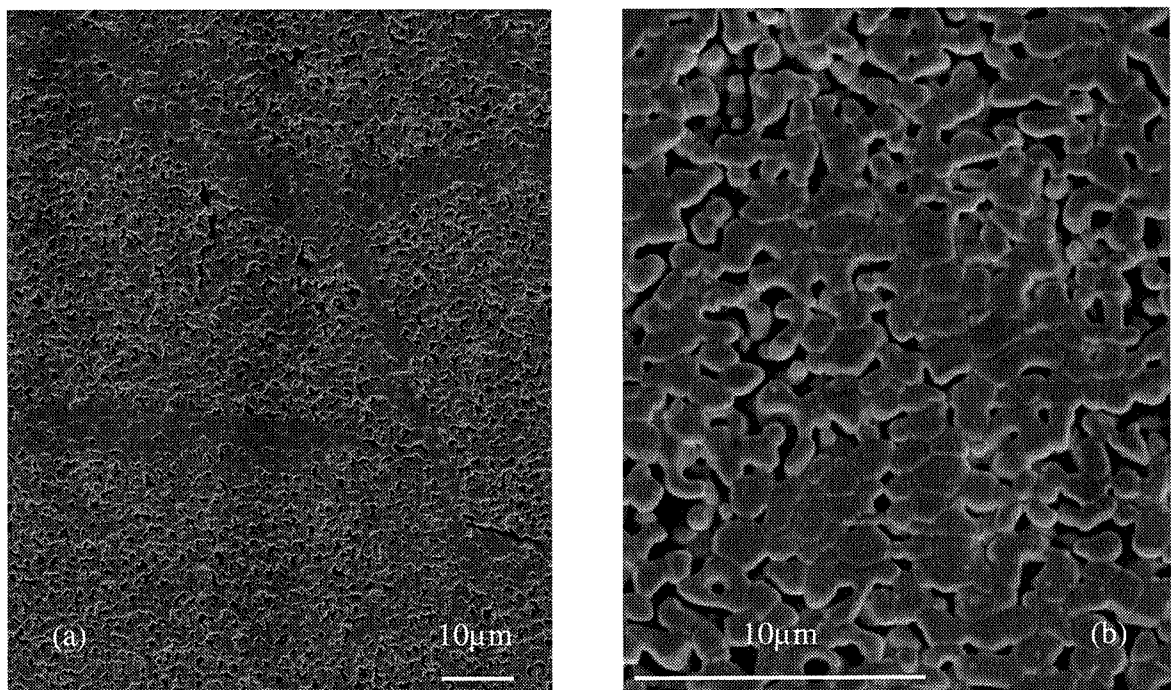


Figure III-40 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O₂.

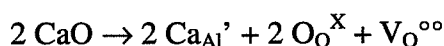
3. Bibliographie.

- [BAD76] P.A. Badkar, J.E. Bailey
The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina.
J. Mat. Sci., (1976), 11, 1794-1806
- [BOC01] “Matériaux et processus céramiques”, P. Boch, Hermès Science Publications,
Paris, ed. 2001.
- [DAU89] Thèse de M. Dauzat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
n°ordre CD 28 (1989).
- [DAV90] Thèse de D. Daviller, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
n°ordre 43 CD (1990).
- [GRI94] R.W. Grimes
Solution of MgO, CaO and TiO₂ in α -Al₂O₃
J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 378-384 (1994)
- [HAN89b] C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble
Effects of Chemical Inhomogeneities on grain growth and Microstructure in Al₂O₃.
J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] 10-136 (1989)
- [HEU82] A.H. Heuer, N. Claussen, W.H. Kriven, M. Rühle
Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices
J. Am. Ceram. Soc., 65 [12] 642-650 (1982)
- [KOU93] P. Kountouros, G. Petzow
Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals
“Proceedings of the Fifth International Conference on Science and Technology
of Zirconia”, Technomic Publishing Co. Inc., PA, USA, 1993, 30-48
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS
LORAND de Budapest (15-11-2000)
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
n°ordre 172 CD (1997).
- [TOM95] H. Tomaszewski, K. Godwod
*Influence of Oxygen Partial Pressure on the Metastability of Undoped Zirconia
Dispersed in Alumina Matrix.*
J. Eur. Ceram. Soc., 15 (1995) 17-23

CHAPITRE IV : DOPAGE PAR LE CALCIUM ET LE CERIUM

1. Thermoluminescence de l'alumine dopée par le calcium

Au chapitre I nous avons vu que le dopage par un cation bivalent crée dans l'alumine un déficit de charge positive. Celui-ci doit être compensé pour assurer l'électroneutralité du cristal. Ainsi, les défauts ponctuels de type donneurs comme $V_O^{\circ\circ}$ et $Al_i^{\circ\circ\circ}$ sont favorisés lors de l'insertion d'un dopant X^{2+} en substitution de l'aluminium (X_{Al}'). Grimes [GRI94] a écrit l'équilibre de mise en solution solide du calcium dans l'alumine de la façon suivante:



L'atmosphère de calcination réductrice sera donc favorable à la substitution de l'ion aluminium par le calcium puisque celle-ci favorise la présence de lacunes d'oxygène.

1-1. Alumine α dopée calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H_2 .

1-1-1. Les pics de TL.

Un dopage par le calcium, et une atmosphère de calcination réductrice sont deux conditions de préparation des échantillons favorables à la création des lacunes d'oxygène dans la matrice d'alumine. La figure IV-1 montre que dans ce cas, l'alumine présente après irradiation à température ambiante 3 pics de thermoluminescence (les pics C', D', et E') sur lesquels l'effet du dopage est différent.

* Le pic dosimétrique D' est amplifié par ces conditions de préparation. En effet, l'intensité de celui-ci est multipliée par 7 lors d'un dopage à 1500ppm de Ca^{2+} par rapport à l'alumine non dopée. Il semble alors évident que les lacunes d'oxygène sont impliquées dans les mécanismes de TL de ce pic, comme cela avait été envisagé par Molnar [MOL00], et abordé au chapitre III.

* L'intensité de TL du pic E' par contre est très peu modifiée par la teneur en calcium comme on peut le voir sur la figure IV-2. Ce résultat est en bonne cohérence avec les hypothèses qui ont été formulées au chapitre précédent concernant les défauts ponctuels impliqués dans ses mécanismes de TL. En effet, il a été montré que le chrome est le défaut piège du pic E', et que les mécanismes de recombinaison font intervenir les ions Cr^{3+} et Ti^{4+} , réduit en Ti^{3+} par compensation de charge lors du dopage par un cation tétravalent. Or un dopage de l'alumine α par le calcium n'a pas d'influence sur les concentrations en ions Cr^{3+} ou Ti^{4+} présents dans l'alumine initiale. Il est donc logique que la TL du pic E' ne soit pas modifiée.

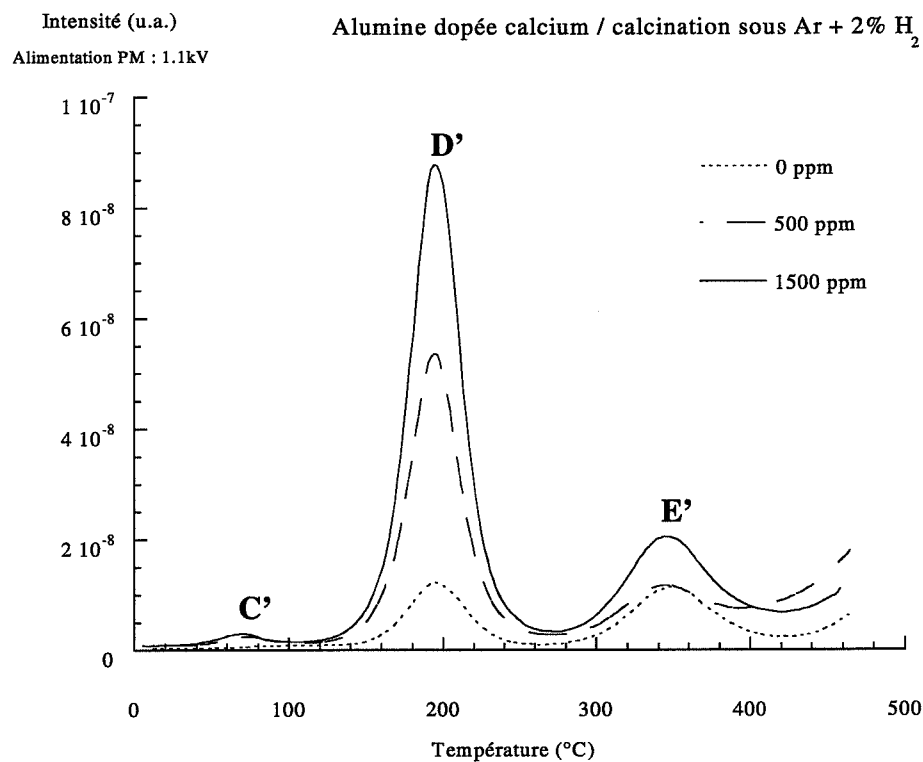


Figure IV-1 : courbes de TL de l'alumine α dopée avec le calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

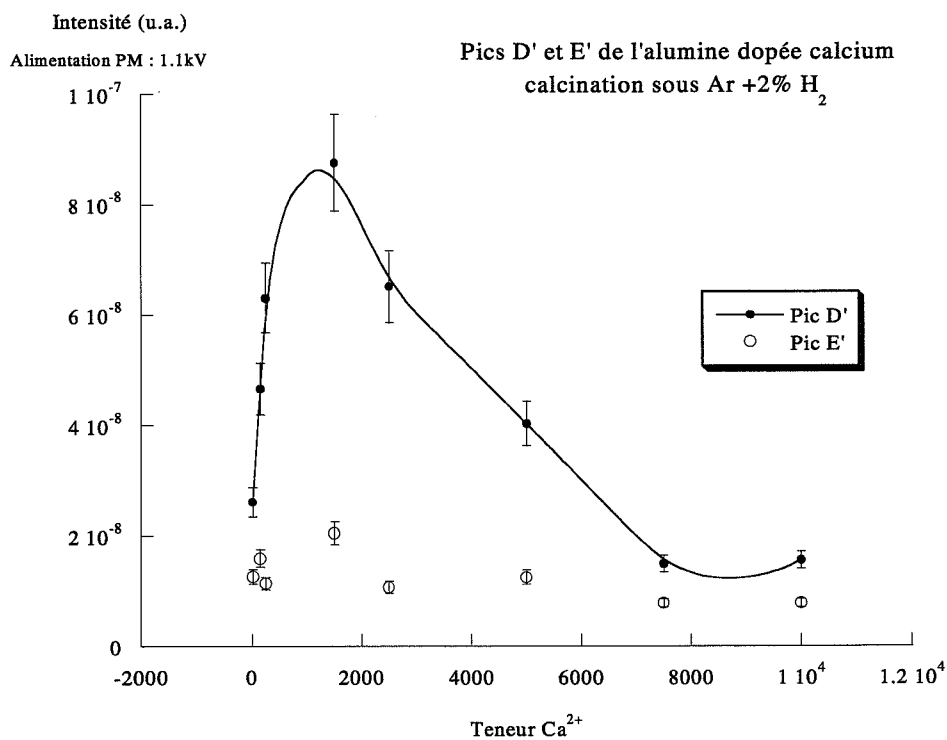


Figure IV-2 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en calcium pour une alumine préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

* Le pic C' se situe à 70°C, et présente une faible intensité de TL. Il n'est pas surprenant de l'observer puisqu'une atmosphère réductrice favorise son apparition [MOL00]. Pour des teneurs en dopants supérieures à 2500ppm de calcium, l'intensité de TL de ce pic augmente. Cependant, le maximum de l'intensité semble se déplacer vers les plus hautes températures. Le paragraphe 1-3 traitera de façon plus détaillée du pic C'.

1-1-2. Phénomène d'extinction par concentration.

L'intensité de TL du pic D' est représentée en fonction de la teneur en calcium à la figure IV-2. Pour de faibles teneurs en dopants, l'intensité augmente fortement jusqu'à la concentration de 1500 ppm en Ca^{2+} ; au-delà, le signal de TL décroît rapidement. L'allure de la courbe est caractéristique d'un phénomène d'extinction par concentration. Celui-ci s'explique de la façon suivante, en considérant un seul type de défaut ponctuel (intrinsèque ou extrinsèque) : plus la teneur de ce défaut est importante dans le matériau, plus la distance entre deux défauts est faible. Dans le cas où ces espèces interviennent comme centre de recombinaison, elles sont susceptibles de réabsorber les photons émis lors de l'analyse de TL par un défaut ponctuel de même nature situé dans son voisinage. L'extinction par concentration se manifeste donc par une chute rapide du signal de TL à partir d'une concentration seuil en défaut, qui correspond elle-même à une distance minimale entre deux défauts ponctuels voisins dont l'un réabsorbe l'énergie de TL émise par l'autre. L'extinction par concentration a déjà été observée par exemple par Daviller dans $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ [DAV90].

Etant données leurs conditions de préparation, les échantillons dopés par le calcium et préparés par calcination sous atmosphère réductrice sont ceux qui présentent la plus grande teneur en lacunes d'oxygène. D'autre part, nous avons vu au chapitre I que les centres F et F^+ participent aux mécanismes de TL de l'alumine en tant que centres de recombinaison. Les lacunes d'oxygène sont donc certainement le défaut ponctuel responsable de l'extinction par concentration observé ici.

1-2. Calcination sous O_2 .

Dans le cas de l'alumine dopée par un cation bivalent et calcinée sous atmosphère oxydante, les deux paramètres de préparation des échantillons sont antagonistes du point de vue des défauts ponctuels : le dopage favorise la création de lacunes d'oxygène par compensation de charge, tandis que l'atmosphère de calcination la défavorise. Ce phénomène se manifeste très clairement au niveau des courbes de TL sur la figure IV-3.

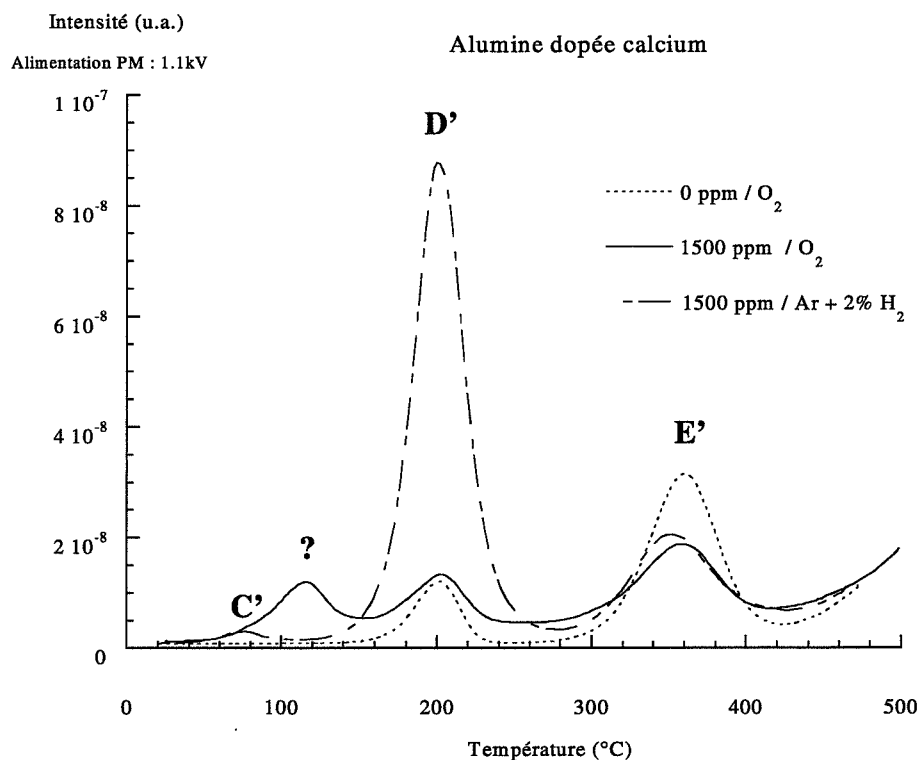


Figure IV-3 : courbes de TL de l'alumine α dopée par le calcium préparée par calcination sous O_2 ou sous $Ar + 2\% H_2$.

L'effet du dopage sur le pic D' est quasi-invisible lorsque l'on compare les deux échantillons calcinés sous O_2 : alumine non dopée (0 ppm) ou dopée avec 1500 ppm de calcium. En effet, l'intensité de TL du pic D' de l'alumine dopée est sensiblement identique à celle du pic D' de l'alumine non dopée.

La comparaison des pics D' des deux échantillons dopés avec 1500 ppm de calcium et calcinés sous $Ar + 2\% H_2$ ou sous O_2 permet de juger de l'effet néfaste de l'atmosphère oxydante sur la TL des échantillons dopés au calcium. En effet, la seule différence entre ces deux échantillons est leur atmosphère de calcination. Il apparaît alors très clairement que l'effet bénéfique du dopage observé au paragraphe précédent sous atmosphère réductrice a complètement disparu sous atmosphère oxydante. On peut donc supposer que cette atmosphère fait disparaître les lacunes d'oxygène qui avaient été générées par compensation de charge lors du dopage par le calcium.

D'autre part, la comparaison de ces deux échantillons prouve également l'implication des lacunes d'oxygène sur la TL du pic D'.

Nous venons donc de montrer que le dopage par un cation bivalent favorise la création de $V_O^{\bullet\bullet}$ par compensation de charge, et a un effet positif sur l'intensité de TL du pic D'.

Le pic C' de l'alumine n'apparaît pas dans le cas d'une préparation sous O₂. Par contre, un nouveau pic situé autour de 110°C est visible sur la figure IV-3 dans le cas de l'alumine dopée avec 1500 ppm de calcium et préparée par calcination sous O₂. Ce pic ne correspond à aucun des pics répertoriés de l'alumine α . Le paragraphe suivant concerne son étude, ainsi que celle du pic C'.

1-3. Identification des pics de TL situés entre 70°C et 110°C.

1-3-1. Phénomène d'extinction par concentration du pic C'.

La thermoluminescence des alumines dopées au calcium et préparées par calcination sous atmosphère réductrice fait apparaître 3 pics : les pics D' et E', ainsi que le pic C' vers 70°C (figure IV-1). L'intensité de TL du pic situé vers 70°C est reportée en fonction de la teneur en calcium sur la figure IV-4 : les symboles ronds correspondent au pic C' pour de faibles teneurs en calcium, tandis que les symboles carrés correspondent aux pics dont le maximum d'intensité est situé à une température supérieure à 70°C, c'est à dire pour des teneurs dopantes supérieures à 2500 ppm. Le phénomène d'extinction par concentration évoqué auparavant est observé pour les faibles teneurs dopantes, et au-delà de 2500 ppm, l'intensité de TL du pic augmente linéairement avec la concentration en calcium. Nous avons donc supposé que la seconde partie de cette courbe correspond en réalité à un pic de TL d'une autre phase que l'alumine α . Ce pic serait alors vraisemblablement le même que celui observé au paragraphe 1-2 autour de 110°C dans le cas d'une calcination oxydante.

Une analyse par diffractométrie des rayons X a montré pour les deux atmosphères de calcination la présence d'une seconde phase : l'hexaluminate de calcium CaAl₁₂O₁₉, aussi appelée hibonite, ou phase CA6 selon les notations adoptées par les cimentiers où les lettres A et C correspondent respectivement à Al₂O₃ et à CaO. Les teneurs en calcium à partir desquelles la phase CA6 est détectée par diffractométrie des rayons X sont reportées au tableau IV-1.

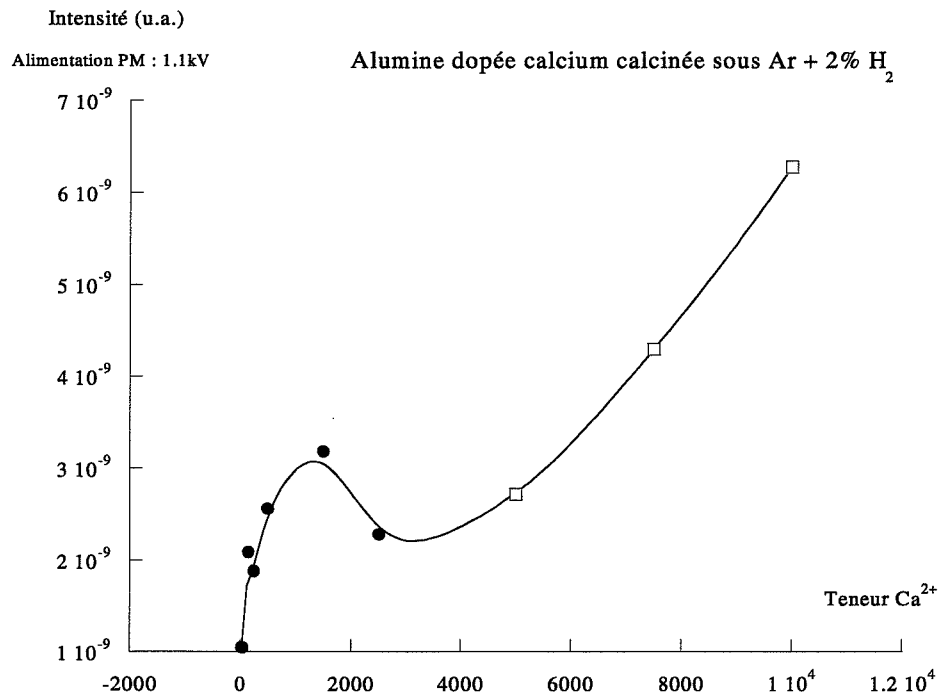


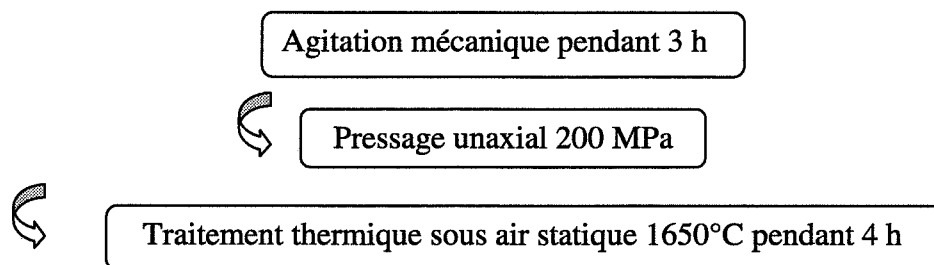
Figure IV-4 : évolution de l'intensité de TL de l'alumine α dopée par le calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ en fonction de la teneur en dopant (symboles ronds : pic dont l'intensité maximale est située à 70°C / symboles carrés : pic dont l'intensité maximale est située à une température supérieure à 70°C)

Atmosphère de calcination	Teneur en calcium
Oxygène	2500 ppm
Argon hydrogéné 2%	5000 ppm

Tableau IV-1 : détection de la phase CA6 par diffractométrie des rayons X en fonction de la teneur en dopant calcium et de l'atmosphère de calcination.

1-3-2. L'hibonite $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Afin de caractériser sa thermoluminescence, l'hibonite a été élaborée à partir d'un mélange d'alumine α et de carbonate de calcium CaCO_3 dans l'isopropanol de la façon suivante [DOM00] :



La thermoluminescence à haute température de l'hibonite présente au moins quatre pics, comme on peut le voir sur le thermogramme de la figure IV- 5 :

- * Un pic double entre 90°C et 130°C ; le second pic apparaît soit sous la forme d'un pic, soit sous la forme d'un épaulement en fonction de la nature de l'irradiation (UV ou X).
- * Trois pics beaucoup moins intenses à 230°C, 345°C et 415°C.
- * Un épaulement de très faible intensité autour de 280°C.

La figure IV-6 compare la TL de l'hibonite et de l'alumine dopée à 5000 ppm de calcium et calcinée sous O_2 . Pour l'échantillon dopé, on retrouve le pic autour de 100°C, ainsi que l'épaulement à 130°C de la phase CA6. Dans le cas de l'atmosphère oxydante, il n'y a pas d'incertitude en ce qui concerne l'attribution du pic double de l'hibonite, dans la mesure où le pic C' de l'alumine n'est visible que pour une préparation des poudres sous atmosphère réductrice.

***Remarque :** les intensités de TL ne sont pas comparables entre ces deux échantillons car la tension d'alimentation du photomultiplicateur est différente, la TL de la phase hibonite étant plus intense que l'alumine.*

La croissance linéaire de l'intensité de TL pour des teneurs en calcium supérieures ou égales à 5000 ppm sous atmosphère réductrice de la figure IV-3 correspond donc au pic double de l'hibonite.

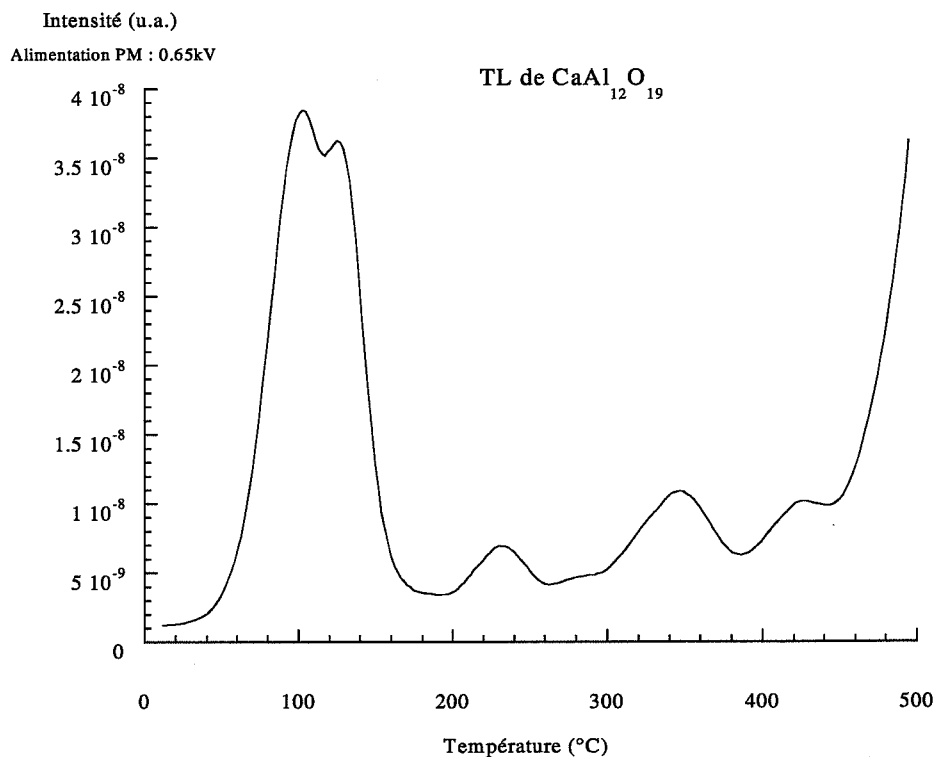


Figure IV-5 : courbe de TL de la phase hibonite CA6.

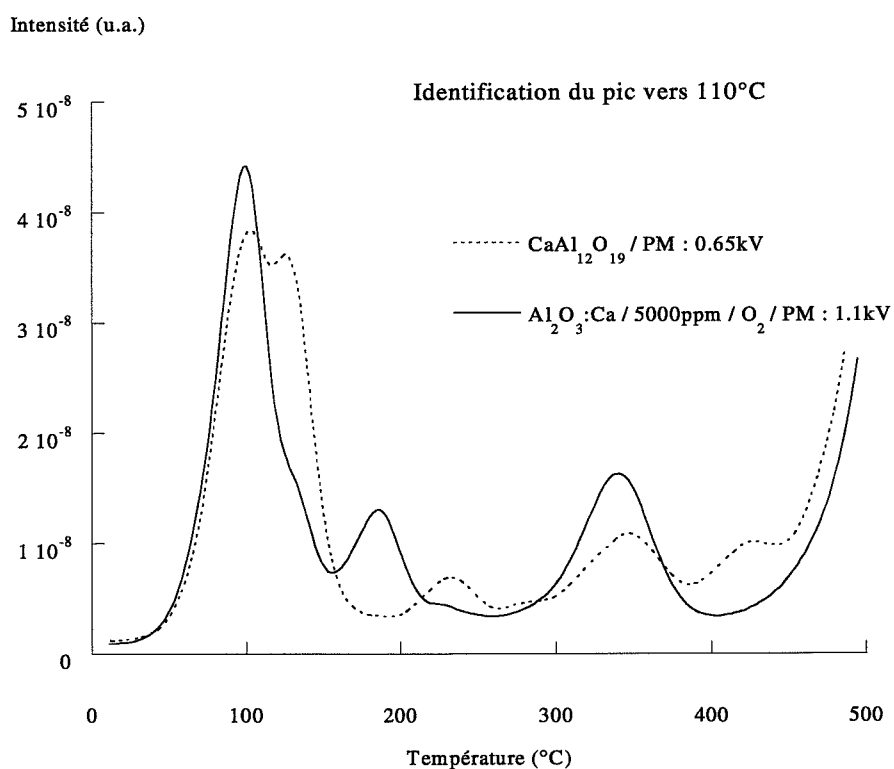


Figure IV-6 : courbes de TL de la phase hibonite et de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de calcium préparée par calcination sous O_2 .

1-3-3. Stabilité de l'hibonite.

Il reste cependant une ambiguïté dans le cas de l'atmosphère réductrice : pourquoi le pic double de l'hibonite se confond-il avec le pic C'?

La réponse réside probablement dans l'instabilité de la thermoluminescence de la phase CA6. En effet, plusieurs analyses de thermoluminescence ont été réalisées successivement sur un même échantillon d'alumine dopée avec 5000 ppm de calcium et calcinée sous Ar + 2% H₂ (figure IV-7). On observe alors l'apparition progressive du pic double de l'hibonite avec les irradiations successives, et au fur et à mesure que l'intensité de TL de la phase CA6 augmente, le signal relatif au pic C' devient masqué par le pied du pic à 110°C.

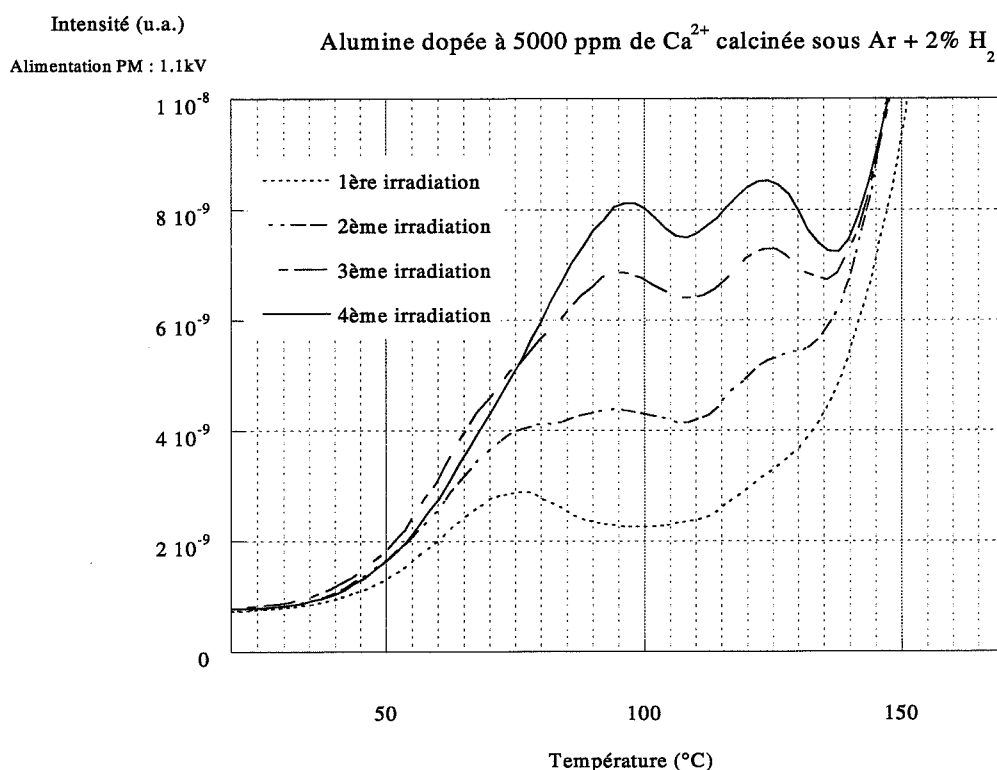


Figure IV-7 : effet des irradiations successives sur le pic de TL de la phase hibonite.

Enfin, il faut noter que la thermoluminescence de l'hibonite est très intense par rapport à celle de l'alumine α . Cette observation permet d'expliquer que l'on soit capable de détecter la phase CA6 même lorsqu'elle se trouve en très faible quantité dans les aluminés dopés par le calcium comme on peut le constater sur le tableau IV-2. Les proportions massiques de l'hibonite et de l'alumine ont été calculées dans l'hypothèse où le calcium ne rentre absolument pas dans la matrice d'alumine; il s'agit donc de proportions maximales.

Dopage (ppm)	Proportions massiques de CA6 (%)
500	< 1
1500	≈ 2
2500	≈ 3.3
5000	≈ 7
7500	≈ 10.8
10000	≈ 14.8

Tableau IV-2 : pourcentage massique maximum de phase CA6 en fonction du dopage en calcium.

2. Frittage de l'alumine dopée par le calcium.

2-1. Le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ a été largement étudié en raison de son utilisation dans des domaines tels que les matériaux céramiques, la métallurgie, les réfractaires ou les ciments [DOM00] et [JER01]. Le diagramme d'équilibre relatif au système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ obtenu par Chatterjee et Zhmoldin [CHA72] (figure IV-8), présente 5 composés intermédiaires plus ou moins riches en alumine, dont la phase la plus riche : l'hibonite ou hexaluminate de calcium.

Seuls certains échantillons d'alumine dopée par le calcium préparée par calcination sous O_2 ont été analysés par dilatométrie. Leurs courbes de frittage et de vitesse de retrait sont données en annexe 3.

2-2. Frittage des aluminés préparées par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

2-2-1. Densités de l'alumine α dopée par le calcium.

Les évolutions des densités à vert et finales avec la teneur en calcium semblent identiques à celles qui avaient été observées dans le cas des dopants tétravalents (figure IV-9) :

* peu de variation pour les densités à vert qui sont comprises entre 44 et 48%.

* des densités finales qui augmentent rapidement pour des teneurs en dopants inférieures à 500ppm, puis qui se stabilisent en restant inférieures à 90%.

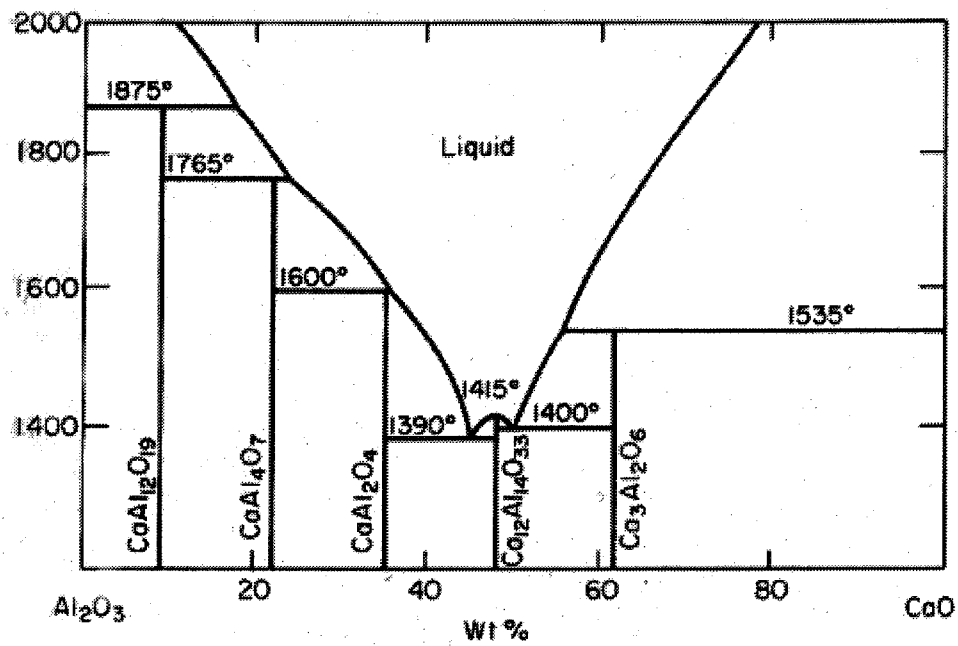


Figure IV-8 : système CaO-Al₂O₃ selon Chatterjee et Zhmoldin [CHA72].

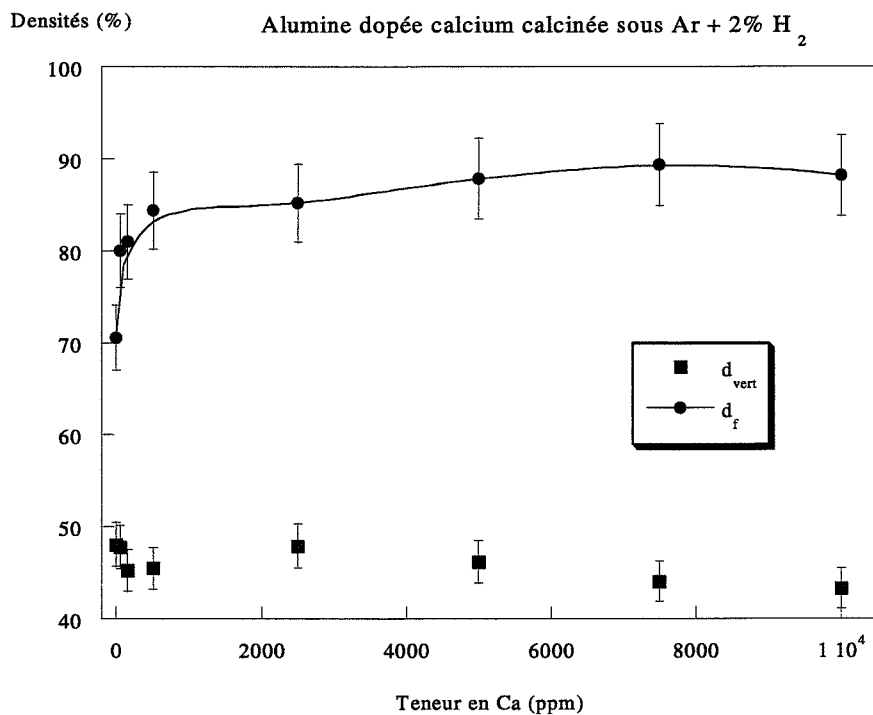


Figure IV-9 : évolution des densités à vert et finales en fonction de la teneur en calcium de l'alumine α préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

Cependant, l'augmentation et la stabilisation des densités finales de l'alumine dopée calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂ ne peuvent pas être expliquées par les mêmes phénomènes que ceux présentés pour le zirconium et le thorium. En effet, nous avons montré au chapitre III que l'influence des dopants sur le frittage se manifeste indirectement par une stabilisation de la surface spécifique à une valeur supérieure par rapport à l'alumine non dopée. Or dans le cas du dopage au calcium, les mesures de surfaces spécifiques n'ont pas montré d'évolution significative avec la teneur en dopant. D'autre part, la phase hibonite est détectée par diffractométrie des rayons X à partir de 5000 ppm seulement sous atmosphère réductrice. La présence de cette phase ne peut donc pas expliquer non plus le phénomène de stabilisation à partir de 500 ppm comme cela avait été proposé au chapitre III. Dans le cas du dopage de l'alumine par le calcium, d'autres facteurs plus complexes doivent donc intervenir et avoir pour origine la formation des différentes phases présentes dans le système CaO-Al₂O₃.

2-2-2. Retrait et vitesse de retrait.

L'analyse des courbes de retrait et de vitesse de frittage des aluminés dopés au calcium permet de distinguer deux comportements en fonction de la teneur en dopant : inférieure à 1500 ppm ou supérieure à 2500 ppm.

2-2-2-1. Faibles teneurs en calcium.

Les courbes de dilatométrie présentées aux figures IV-10 et IV-11 montrent que le dopage est favorable au frittage de l'alumine dans le cas de faibles teneurs en calcium. En effet, pour des densités à vert comparables, le retrait augmente avec la teneur en dopant jusqu'à 500 ppm avant de diminuer légèrement pour la concentration de 1500 ppm. La même évolution est observée lorsque l'on considère les vitesses de frittage puisque le pic de vitesse augmente en intensité jusqu'à 500 ppm, et débute à plus basse température. De nouveau, le phénomène s'inverse pour la concentration de 1500 ppm.

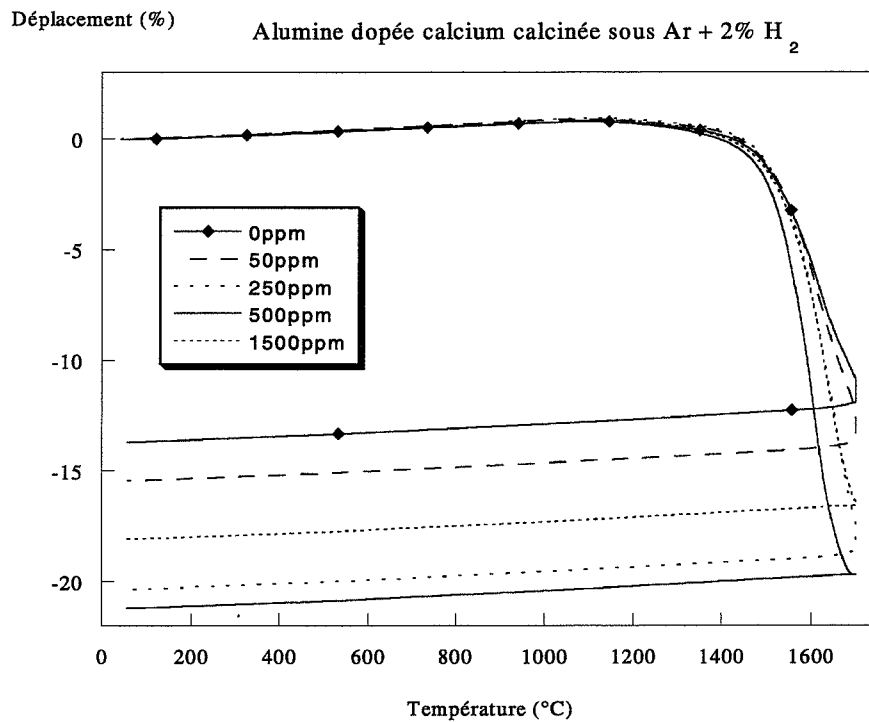


Figure IV-10 : courbes d'analyse dilatométrique de l'alumine α dopée avec de faibles teneurs en calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

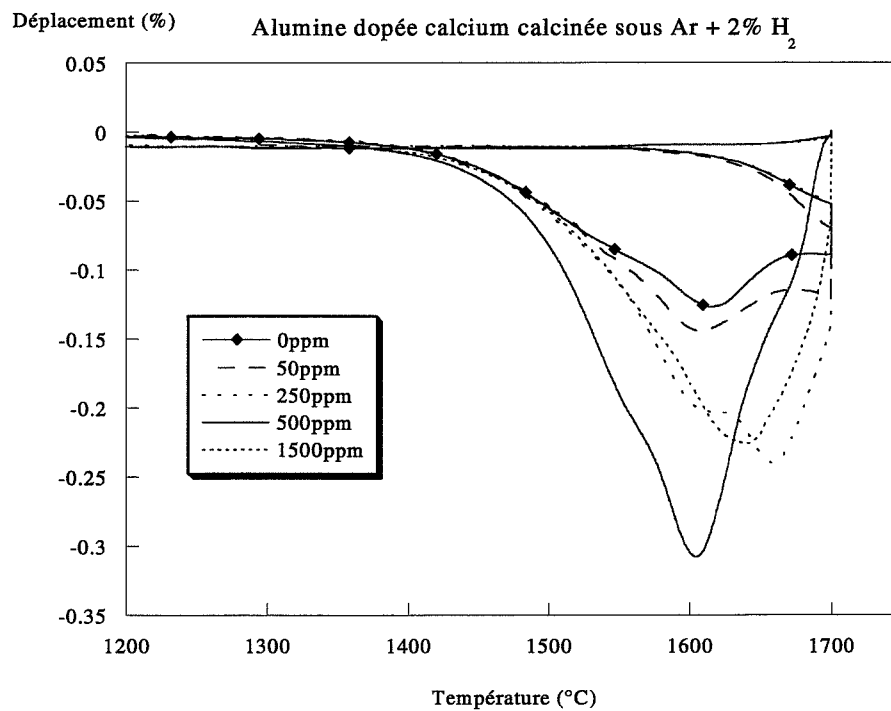


Figure IV-11 : vitesses de frittage de l'alumine α dopée avec de faibles teneurs en calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

Pour toutes ces concentrations, les courbes dérivées ont une allure irrégulière caractéristique de nos calcinations sous Ar + 2% H₂. L'explication que nous avons donnée au chapitre III à ce sujet est encore valable dans le cas de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ca}$. En effet, nous pensons que l'atmosphère réductrice, qui favorise la présence de lacunes d'oxygène $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ et donc défavorise la présence de lacunes d'aluminium V_{Al}''' , augmente la ségrégation du Si^{4+} aux joints de grains, favorise l'apparition d'une phase amorphe, et conduit à un pic de frittage d'allure irrégulière. Or l'insertion d'un dopant bivalent dans l'alumine α est compensée par la présence de défauts ponctuels du type donneurs comme $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ ou $\text{Al}_i^{\circ\circ}$. Comme pour une atmosphère réductrice, le dopage de l'alumine par le calcium est donc défavorable à l'insertion du Si^{4+} . Les allures irrégulières de vitesse de frittage obtenues ici sont donc encore expliquées par l'impureté silicium de l'alumine.

2-2-2-2. Fortes teneurs en calcium.

A partir de 2500 ppm, le retrait augmente de nouveau avec la concentration en dopant, et le pic de vitesse de frittage démarre à plus basse température (figures IV-12 et IV-13). Dans le cas de fortes teneurs en calcium, l'allure des courbes dérivées est plus régulière, et ne permet plus de distinguer deux pics.

Néanmoins, nous pensons que le mécanisme de ségrégation-précipitation d'une phase amorphe a toujours lieu. En effet, la phase amorphe impliquée dans le grossissement exagéré des grains de l'alumine n'est pas clairement identifiée par les auteurs qui ont étudié ce phénomène (cf paragraphe 3-1-2-2-2 du chapitre II). Mais les mesures de EDS (Energy Dispersive Spectrometry) réalisées par Handwerker et al. ont révélé la présence de Al, Si et Ca dans les phases amorphes intergranulaires [HAN89b]. Ainsi, au fur et à mesure que la teneur en calcium augmente dans nos échantillons, la quantité de cette phase deviendrait plus importante. L'irrégularité du pic de vitesse constaté pour les faibles teneurs dopantes serait alors masqué par le pic relatif au frittage en présence d'une phase liquide. L'allure régulière du pic de vitesse pour les fortes teneurs en calcium correspondrait donc au frittage de l'alumine avec la présence d'une quantité importante de phase visqueuse à la surface des grains. Pour vérifier cette hypothèse, il conviendrait par exemple d'observer les échantillons d'alumine dopée calcium en microscopie électronique en transmission afin de révéler la présence d'une phase amorphe intergranulaire, et d'en déterminer la composition. Cependant, la densité de ces échantillons s'est avérée insuffisante pour réaliser ces mesures.

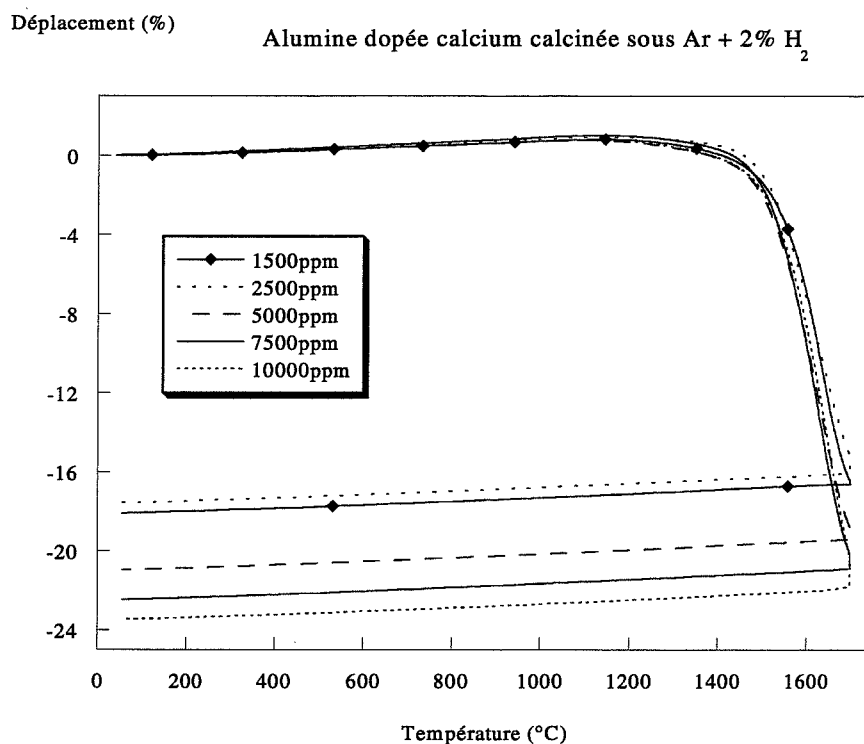


Figure IV-12 : courbes d'analyse de dilatométrie de l'alumine α dopée avec de fortes teneurs en calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

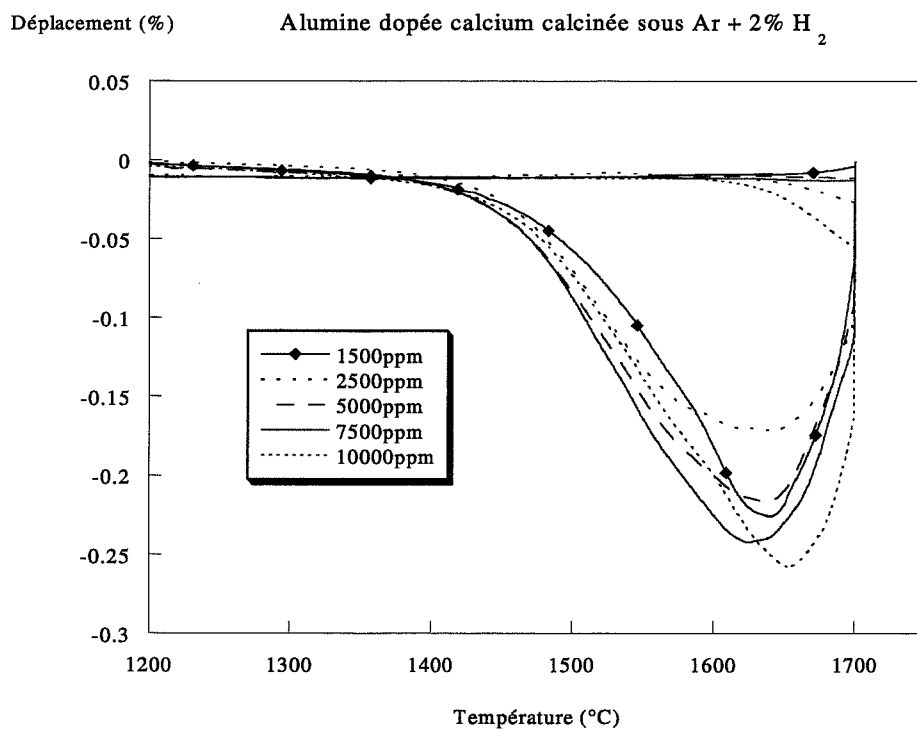


Figure IV-13 : vitesses de frittage de l'alumine α dopée avec de fortes teneurs en calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

2-3. Microstructures.

Les photos de l'alumine α dopée avec 10000 ppm de calcium préparée par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ ou sous O_2 obtenues par microscopie électronique à balayage sont présentées aux figures IV-14 et IV-15. Comme dans le cas de dopants tétravalents, elles font apparaître un grossissement exagéré des grains sous atmosphère réductrice tandis que la distribution est beaucoup plus homogène pour l'atmosphère oxydante. Le phénomène de grossissement anormal des grains par contre est plus important que pour les aluminés α dopés par le zirconium ou le thorium puisque les grains grossis peuvent mesurer jusqu'à 100 μm de longueur dans le cas de l'alumine α dopée par le calcium. Ce résultat abonde donc dans le sens de l'hypothèse qui a été formulée au paragraphe précédent : l'augmentation de la teneur en calcium accroît la quantité de phase liquide qui se forme lors du frittage et ainsi amplifie le grossissement exagéré des grains.

L'étude du frittage de l'alumine dopée calcium est trop incomplète à l'heure actuelle pour pouvoir en donner des interprétations définitives. Il faudrait notamment pouvoir identifier la nature et la composition de différentes phases susceptibles d'être présentes :

- Des phases intermédiaires du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (CA6, CA2, CA ou C12A7) dues à des gradients de concentration en calcium aux joints de grains.
- La phase amorphe intergranulaire d'alumino-silicate de calcium liée au grossissement anormal des grains.
- La formation au cours de l'analyse de dilatométrie d'une phase liquide. En effet, le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente trois points invariants entre 1382°C et 1485°C (figure IV-16) [DOM00]. Cela signifie qu'en présence de SiO_2 , et pour des températures supérieures, la phase CA6, détectée par diffractométrie des rayons X sur les poudres, peut elle aussi se trouver en contact avec une phase vitreuse.

Nous pouvons cependant conclure d'une part que le dopage de l'alumine par le calcium conduit à une augmentation du retrait quelle que soit la teneur en dopant, et que d'autre part, les mécanismes mis en jeu au cours du frittage sont différents selon que le calcium est présent en forte ou faible quantité.

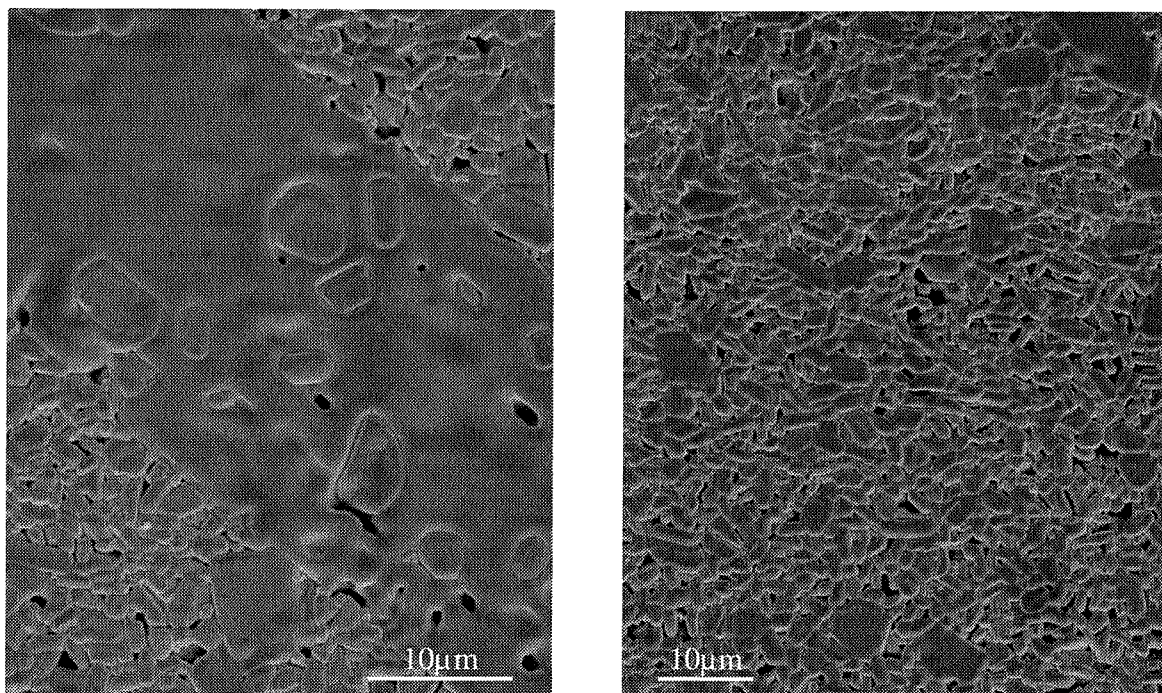


Figure IV-14 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 10000 ppm de calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂

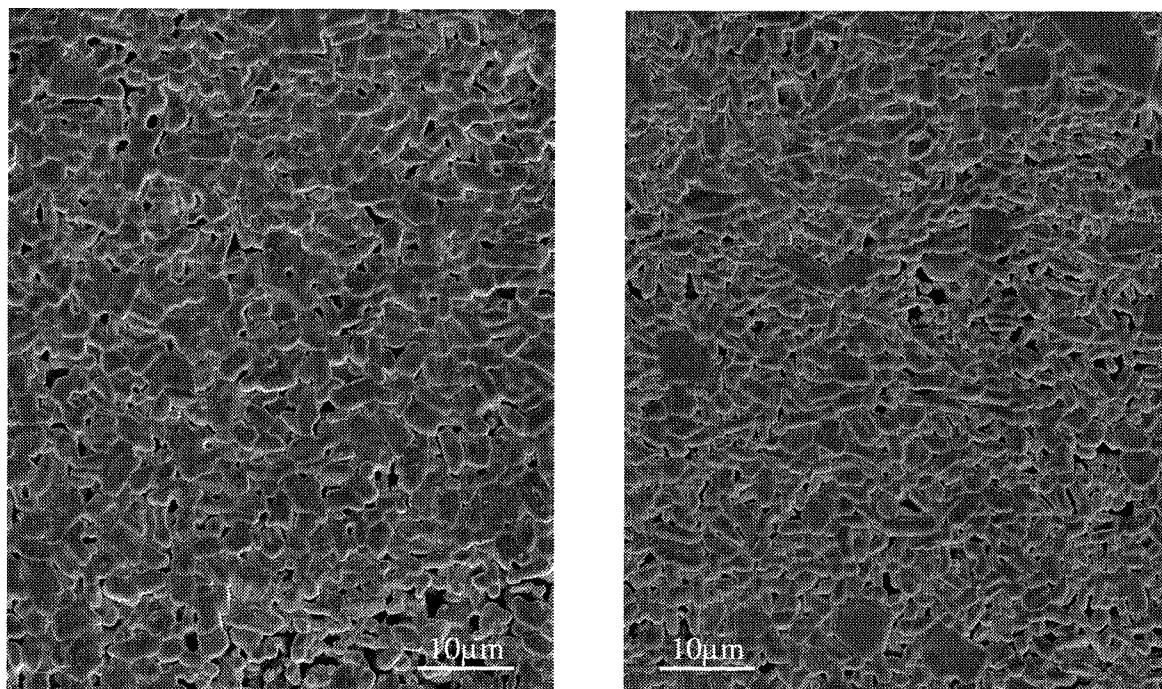


Figure IV-15 : photos MEB de l'alumine α dopée avec 10000 ppm de calcium préparée par calcination sous O₂.

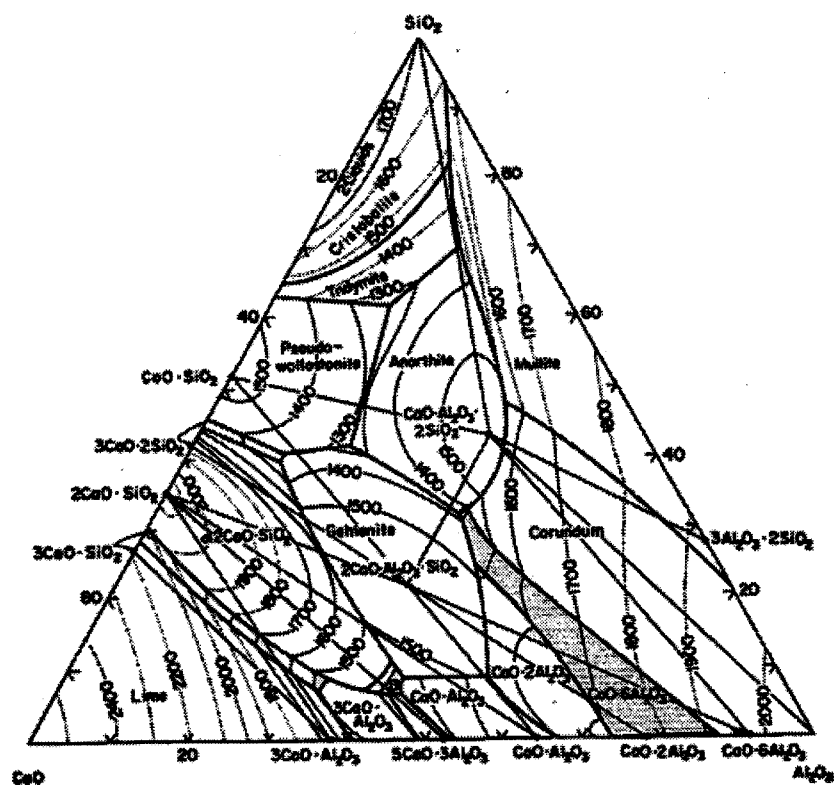


Figure IV-16 : système $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ selon Gentile et Foster [GEN63]

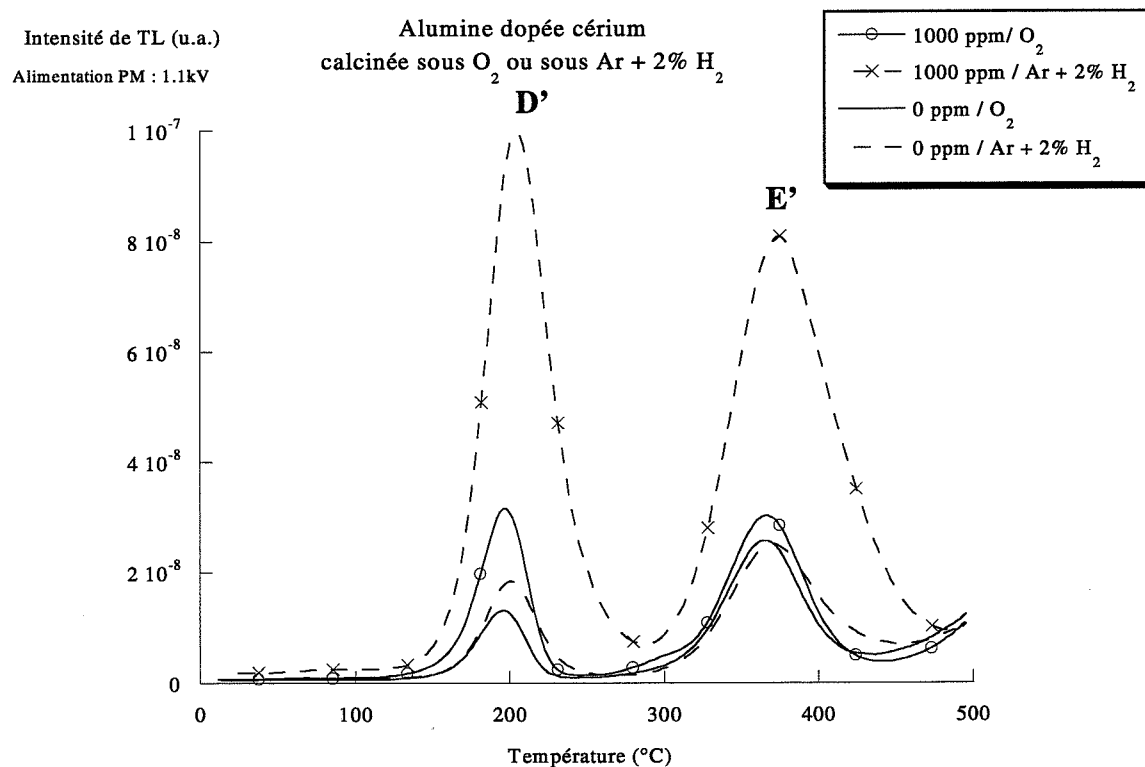


Figure IV-17 : courbes de TL de l'alumine α dopée avec 0 et 1000 ppm de cérium préparée par calcination sous O_2 et sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

3. Thermoluminescence de l'alumine dopée par le cérium.

Quelques résultats de TL de l'alumine dopée par le cérium ont déjà été exposés au chapitre II. Ils ont permis de montrer l'importance du degré d'oxydation de l'ion dopant et dans un premier temps, nous considérerons que le cérium se trouve sous sa forme trivalente après une calcination réductrice, et tétravalente après une calcination oxydante. L'objectif de ce paragraphe est donc d'appréhender les rôles du Ce^{3+} et du Ce^{4+} sur les mécanismes de TL.

Le dopage de l'alumine par le cérium augmente l'intensité des pics D' et E', pour les deux atmosphères de calcination (figure IV-17).

Cas du pic D' : l'intensité de TL du pic D' est plus forte pour l'atmosphère réductrice que pour l'atmosphère oxydante dans le cas de l'alumine dopée. Ce résultat est donc partiellement en contradiction avec les explications formulées jusqu'à présent : la partie cohérente avec nos résultats concerne l'effet de l'atmosphère réductrice, créatrice de lacunes d'oxygène, qui révèle davantage le pic D' que l'atmosphère oxydante comme on peut le constater sur l'alumine non dopée (0 ppm). Par contre le dopage par le cérium amplifie ce phénomène. Or l'alumine α dopée cérium calcinée sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ devrait conduire selon nos hypothèses à la présence de cérium trivalent. Par conséquent, l'électroneutralité de la maille cristalline étant conservée, il ne devrait y avoir création ni de lacunes d'aluminium, ni de lacunes d'oxygène, et donc aucune influence du dopage par le cérium sur la TL du pic D' dont le défaut piège est de type $(V_{\text{Al}} - V_{\text{O}})$.

Cas du pic E' : ici encore les résultats sont contradictoires. En effet, la TL du pic E' jusqu'à présent a toujours été corrélée avec la présence du chrome sous sa forme trivalente. Or sa réduction partielle en Cr^{2+} sous atmosphère réductrice devrait normalement conduire à une diminution de la TL du pic E', ce qui n'est pas le cas pour l'alumine α dopée avec 1000 ppm de cérium préparée par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

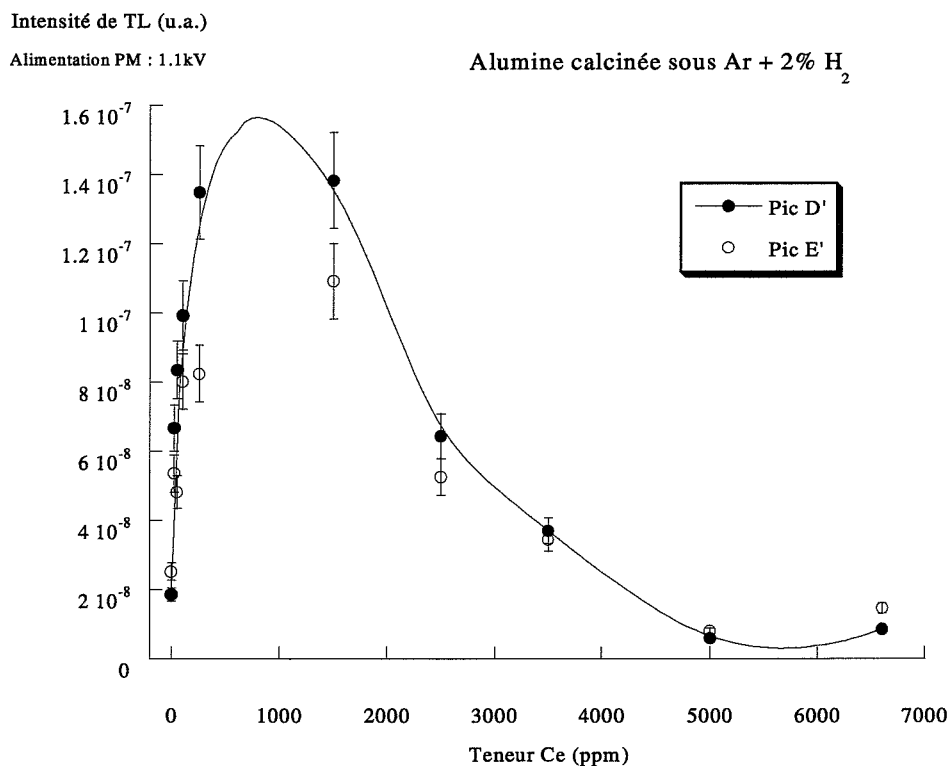


Figure IV-18 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en cérium pour une alumine α préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

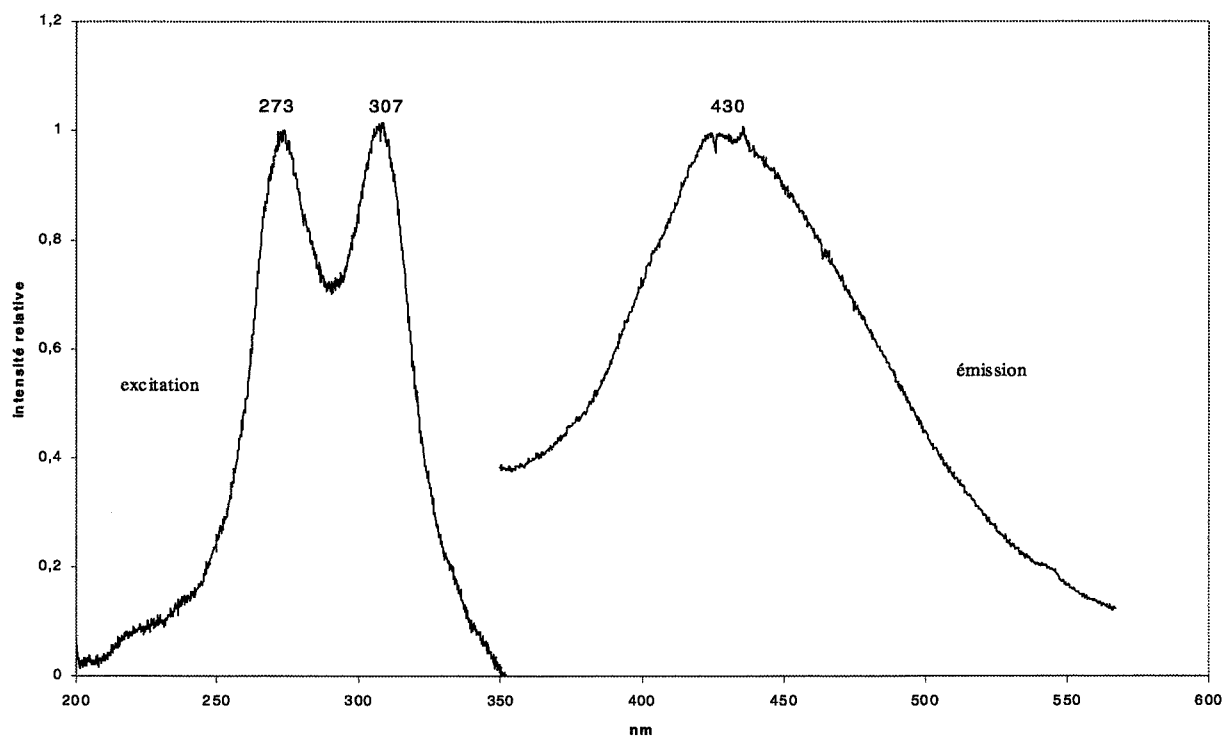


Figure IV-19 : résultat de fluorescence UV sur l'alumine α dopée avec 2500 ppm de cérium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

3-1. TL des poudres préparées par calcination sous Ar + 2% H₂.

La figure IV-18 rend compte de l'évolution des pics D' et E' avec la teneur en cérium dans le cas de l'atmosphère réductrice. L'allure est caractéristique du phénomène de quenching par concentration qui avait été observé pour l'alumine α dopée calcium.

Au paragraphe 1-1-2 nous avons conclu que le quenching était dû à la forte teneur en lacunes d'oxygène provoquées par l'action conjointe du dopage par un cation bivalent, et d'une atmosphère réductrice. Dans le cas présent, un seul de ces critères est rempli. L'explication du quenching par concentration suppose donc que le cérium lui-même doit avoir une influence sur les mécanismes de TL. Junker a montré que le cérium trivalent se comporte comme centre émetteur dans le phosphate de lanthane dopé par Ce et Tb [JUN95]. Afin de déterminer si cela pouvait être le cas également dans cette étude, des mesures de fluorescence UV ont été réalisées. Elles concernent deux aluminas dopées au cérium : avant (250 ppm) et après (2500 ppm) le quenching. Seul l'échantillon à 2500 ppm révèle des spectres d'absorption et d'émission relatifs au Ce³⁺ (figure IV-19):

- deux bandes d'excitation à 273 nm et 307 nm
- une émission large et dissymétrique autour de 430 nm attribuée aux transitions $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ et $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ [JUN95].

Ces résultats permettent donc de faire l'hypothèse que le cérium sous sa forme trivalente intervient comme centre de recombinaison de l'alumine, expliquant ainsi le phénomène de quenching. Si tel est le cas, l'analyse spectrale de l'émission de TL devrait révéler une émission relative aux ions Ce³⁺. Ce point sera étudié au paragraphe 3-3.

Il serait également souhaitable de faire une étude plus poussée de fluorescence UV, et notamment des évolutions d'absorption et d'émission avec la teneur en cérium, afin de déterminer à partir de quelle concentration dopante l'émission des ions Ce³⁺ est visible. Il faudrait également avoir la certitude que le cérium se trouve effectivement dans la matrice d'alumine.

Remarque : Les centres F, qui émettent à 420 nm, sont fréquemment rencontrés comme centres émetteurs de l'alumine. Afin d'attribuer définitivement la bande de 430 nm à l'émission du Ce³⁺ et non pas aux centres F, une excitation à la longueur d'onde d'excitation des centres F a été réalisée. Elle n'a donné lieu à aucune émission, ce qui prouve qu'ils ne sont pas à l'origine de la bande d'émission à 430 nm.

3-2. TL des poudres préparées par calcination sous O_2 .

L'évolution de la TL des pics D' et E' en fonction de la teneur en cérium pour une calcination sous atmosphère oxydante est sensiblement différente (figure IV-20), et s'apparente davantage aux évolutions qui ont été obtenues dans le cas de dopages par des cations tétravalents au chapitre III :

- la décroissance du pic E' au-delà de 5000 ppm de cérium peut s'expliquer comme dans le cas du dopage au thorium, par la présence de la phase CeO_2 à partir de 1000 ppm.
- la stabilisation du pic D' est analogue au cas du zirconium, et s'explique également par l'apparition d'une seconde phase.

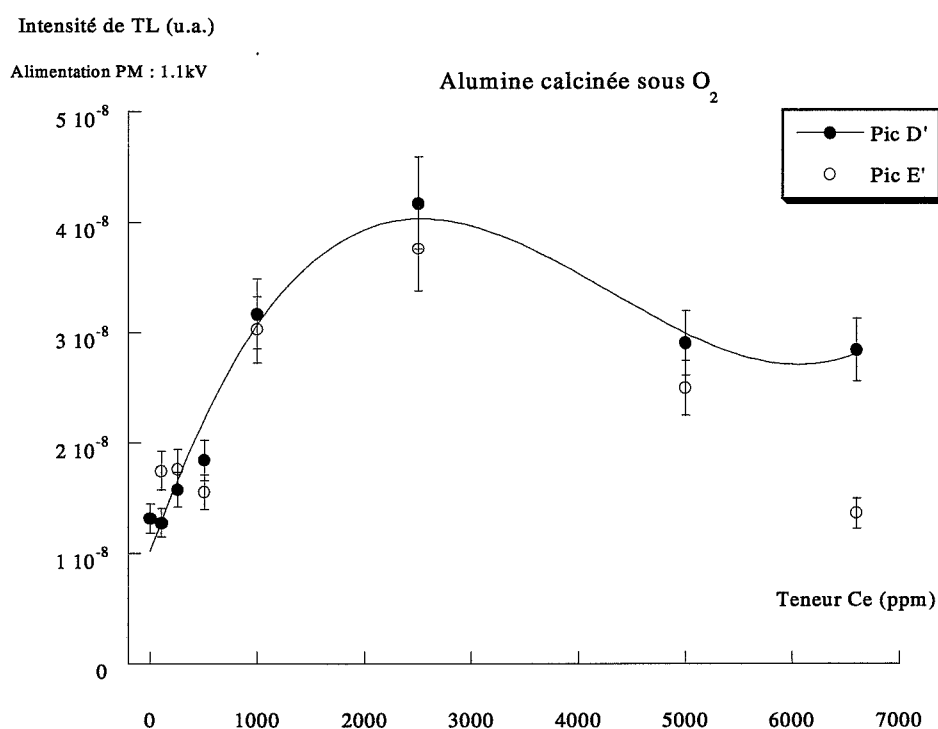


Figure IV-20 : évolution des intensités de TL des pics D' et E' avec la teneur en cérium pour une alumine α préparée par calcination sous O_2 .

Ces résultats sont en accord avec les hypothèses qui avaient été formulées concernant la présence du cérium tétravalent quand l'atmosphère de calcination est oxydante. Cependant, le cérium étant introduit lors du dopage sous sa forme trivalente, on peut se demander s'il a totalement été transformé en Ce^{4+} sous le seul effet de l'atmosphère.

3-3. Analyse spectrale

L'analyse spectrale de l'émission de TL de deux alumines dopées au cérium est présentée sur la figure IV-21 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ à 250 ppm sous Ar + 2% H_2) et sur la figure IV-22 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ à 2500 ppm sous O_2). Leur comparaison amène immédiatement deux observations :

- 1- tous les pics de TL présentent l'émission du chrome à 695 nm. Cette émission est beaucoup plus intense pour l'échantillon dopé avec 2500 ppm de cérium et préparé par calcination oxydante que pour l'échantillon dopé avec 250 ppm de cérium et préparé par calcination réductrice.
- 2- l'émission du pic D' sous atmosphère réductrice comporte une large bande située entre 400 et 500 nm en plus de l'émission du chrome.

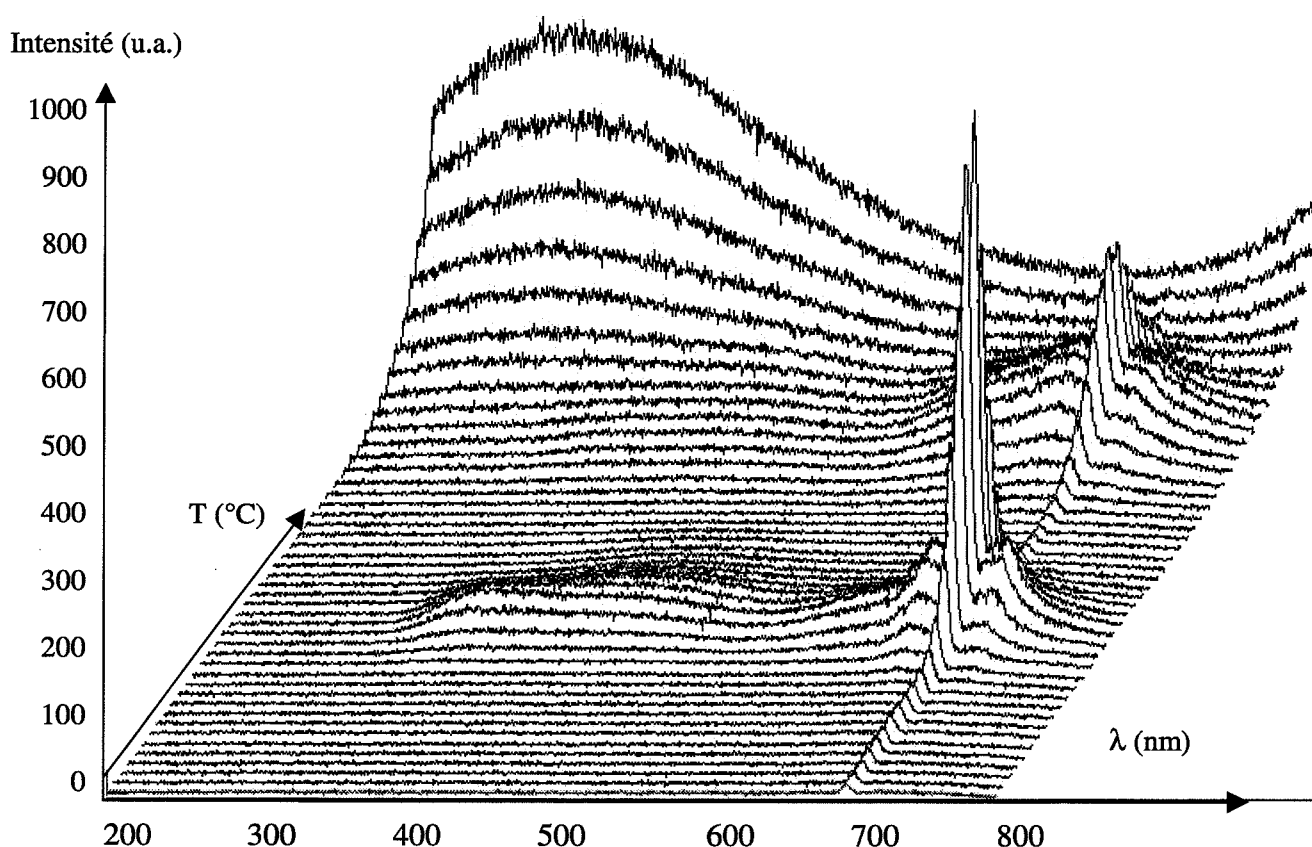


Figure IV-21 : analyse spectrale de l'alumine α dopée avec 250 ppm de cérium préparée par calcination sous Ar + 2% H_2

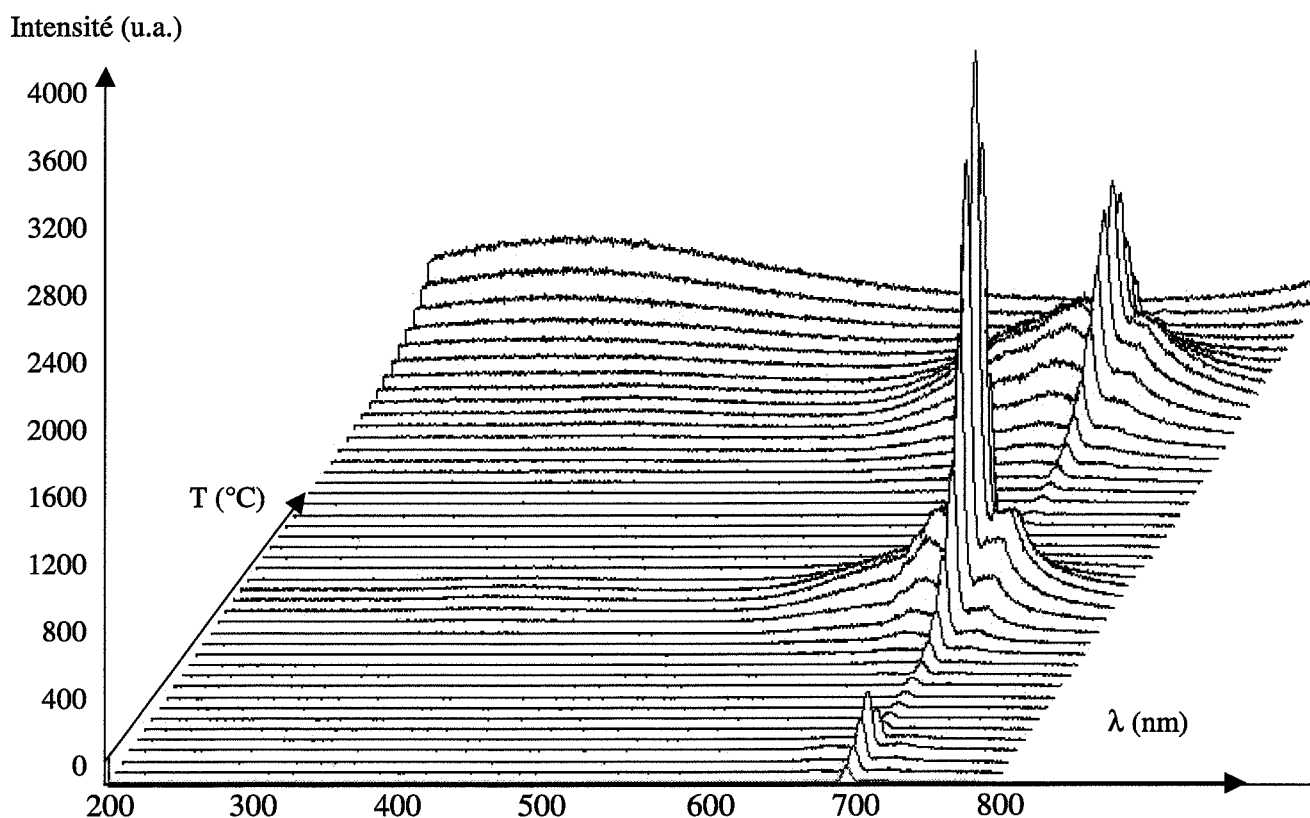


Figure IV-22 : analyse spectrale de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de cérium préparée par calcination sous O_2

3-3-1. Emission de l'ion Cr^{3+} .

La première observation peut sembler contradictoire si l'on considère que les intensités de TL des pics D' et E' de l'alumine α dopée avec 250 ppm de cérium calcinée sous $Ar + 2\%H_2$ (figure IV-18) sont 2 à 3 fois plus élevées que celles des pics D' et E' de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de cérium calcinée sous O_2 (figure IV-20). Cependant, il faut rappeler que les mesures de TL ont été réalisées avec un photomultiplicateur dont la gamme de détection de longueur d'onde s'étend jusqu'à 600 nm, c'est à dire en-deçà de l'émission du chrome. En revanche, la large bande d'émission située entre 400 et 500 nm de l'échantillon calciné sous $Ar + 2\%H_2$ est complètement prise en compte pendant les mesures de TL, et explique cette contradiction.

3-3-2. Emission du pic D'.

Comme dans le cas du dopage au thorium, l'intensité de TL est déterminée par la présence d'une large bande d'émission située dans la gamme de longueur d'onde de mesure du photomultiplicateur. La figure IV-23 est un agrandissement de l'analyse spectrale du pic D' entre 250 et 600 nm pour des échantillons d'alumine α pure ou dopée cérium. L'échantillon réduit d'alumine dopée cérium permet de voir que l'émission se décompose en deux bandes distinctes : une bande dissymétrique centrée sur 410 nm que l'on retrouve sur l'échantillon oxydé, et une bande centrée sur 500 nm qui est absente de l'échantillon oxydé. D'autre part, ces deux bandes à 410 nm et 500 nm sont bien dues à la présence de cérium puisqu'elles sont absentes dans le cas des alumines non dopées.

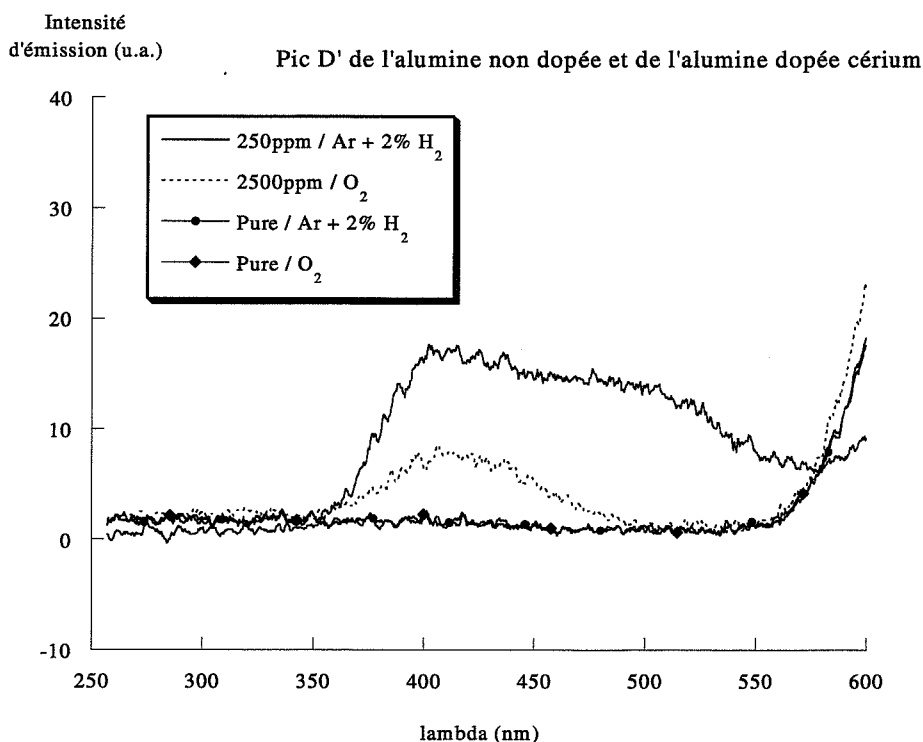


Figure IV-23 : analyse spectrale de l'émission du pic D' de deux alumines α préparées par calcination sous Ar + 2% H₂ : pure et dopée avec 250 ppm de cérium, et de deux alumines α préparées par calcination sous O₂ : pure et dopée avec 2500 ppm de cérium.

Emission centrée sur 410 nm : d'après les résultats de fluorescence, elle est attribuée au cérium trivalent. D'autre part, il est logique qu'elle soit plus intense sous Ar + 2% H₂ que sous O₂ étant donné que l'atmosphère oxydante favorise la présence du cérium tétravalent. Cependant, la présence de l'émission sous O₂, même très faible, prouve qu'une partie du cérium se trouve encore sous sa forme trivalente.

Emission centrée sur 500 nm : cette émission est influencée par la nature de l'atmosphère de préparation des poudres dans le cas de l'alumine dopée au cérium puisqu'elle disparaît pour des calcinations sous O₂. Sa disparition est encore une fois attribuée au cérium.

En effet, la présence de cérium tétravalent dans un solide tend à donner à celui-ci une coloration jaune, ce qui signifie que le cérium tétravalent absorbe dans le bleu. Dès lors, l'émission centrée sur 500 nm, donc dans la bande bleue-verte, est susceptible d'être réabsorbée par l'ion Ce⁴⁺. Ainsi, la disparition de l'émission centrée sur 500 nm pour une calcination sous atmosphère oxydante s'explique par la présence de Ce⁴⁺ favorisée sous O₂.

Junker a montré par des mesures de réflexion diffuse sur le phosphate de lanthane dopé cérium et terbium, que le cérium tétravalent absorbe entre 400 et 500 nm [JUN95]. Bien que la longueur d'onde d'absorption d'une espèce dépende du champ cristallin dans lequel elle se trouve, les longueurs d'onde d'absorption que nous proposons concernant le cérium tétravalent dans l'alumine α sont cohérentes avec les valeurs obtenues par Junker.

Les mécanismes de TL de l'alumine dopée cérium sont fortement influencés par l'atmosphère de calcination, et donc par le degré d'oxydation du cérium : 3+ ou 4+. Comme pour l'alumine α dopée par le thorium, la réponse de TL importante est consécutive à la présence de 2 bandes larges d'émission centrées sur 410 et 500 nm.

A notre connaissance, la large émission dans la bande bleue-verte n'est pas clairement identifiée dans l'alumine. Néanmoins, nous la retrouvons, même de faible intensité, sur trois de nos échantillons dopés au thorium, au calcium et au cérium. Dans le chapitre suivant, nous proposons une hypothèse sur l'origine de cette bande d'émission.

4. Bibliographie.

- [CHA72] A.K. Chatterjee, G.I. Zhmoldin
The phase equilibrium Diagram of the System CaO-Al₂O₃-CaF₂
J. Mater. Sci., (1972), 7, 93-97
- [DAV90] Thèse de D. Daviller, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 43 CD (1990).
- [DOM00] Thèse de C. Dominguez Bethencourt, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, n° ordre 2000 ISAL 0026 (2000).
- [GEN63] A.L. Gentile, W.R. Foster
Calcium hexaaluminate and its stability relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂
J. Am. Ceram. Soc., 46 [2] 74-76 (1963)
- [GRI94] R.W. Grimes
Solution of MgO, CaO and TiO₂ in α -Al₂O₃
J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 378-384 (1994)
- [HAN89b] C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble
Effects of Chemical Inhomogeneities on grain growth and Microstructure in Al₂O₃.
J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] 10-136 (1989)
- [JER01] D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov
Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system
Ceramics International (2001), 27, 25-28
- [JUN95] Thèse de M. Junker, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1995).
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (15-11-2000)

CHAPITRE V : DISCUSSION ET CONCLUSION

Les propriétés développées par un matériau sont une conséquence directe de sa structure, tant à l'échelle atomique que macroscopique. Or un solide garde « la mémoire de son histoire », de sorte qu'il est indispensable de connaître l'influence de son procédé d'élaboration sur les propriétés qui seront nécessaires à son utilisation. Le travail qui a été présenté ici concerne les propriétés optiques de l'alumine α afin de développer son application dans le domaine de la dosimétrie de rayonnements ionisants. Les défauts ponctuels étant les espèces responsables des propriétés optiques de l'alumine α , nous avons étudié 2 paramètres du procédé de préparation des échantillons susceptibles de les modifier :

- * l'atmosphère du traitement thermique utilisée lors de la transformation de l'alumine γ en alumine α .
- * la présence de différents dopants dans le réseau de l'alumine α .

1. Défauts ponctuels impliqués dans les mécanismes de TL de l'alumine α .

Les résultats présentés précédemment permettent d'apporter des précisions sur les défauts ponctuels impliqués dans les mécanismes de thermoluminescence des pics D' (200°C) et E' (360°C) de l'alumine α .

Pic E' : le chrome trivalent, présent en tant qu'impureté dans l'alumine initiale, intervient en tant que centre de recombinaison dans les mécanismes de TL du pic E' de l'alumine α . L'atmosphère de traitement thermique a donc une influence sur ce pic : ainsi une atmosphère réductrice réduit partiellement l'ion Cr^{3+} en Cr^{2+} , ce qui a pour conséquence de diminuer l'intensité de TL du pic E'. Celle-ci est également modifiée par la présence d'un dopant tétravalent comme le zirconium ou le thorium : en effet, l'insertion d'un cation tétravalent dans le réseau de l'alumine peut provoquer par compensation de charge la réduction du titane, et par la suite, augmenter l'intensité de TL du pic E' par un mécanisme de transfert d'énergie entre les impuretés Cr^{3+} et Ti^{3+} .

Pic D' : il s'agit du pic dosimétrique de l'alumine α . Les résultats présentés au chapitre III dans le cas du dopage de l'alumine α par un dopant tétravalent ont mis en évidence l'implication des lacunes d'aluminium dans le défaut piège de ce pic. Les résultats présentés au chapitre IV dans le cas du dopage de l'alumine α par un dopant bivalent ont montré que les lacunes d'oxygène interviennent également en tant que défaut piège. L'hypothèse qui avait été avancée par Molnar [MOL00] concernant l'association de deux défauts ponctuels de type lacunes ($\text{V}_{\text{Al}} - \text{V}_{\text{O}}$) comme défaut piège du pic D' de l'alumine α est donc mise en évidence dans le cadre de cette étude.

Les défauts ponctuels qui interviennent dans les mécanismes de recombinaison du pic D' sont de plusieurs types, et dépendent du procédé de préparation des échantillons : l'émission relative aux ions Cr^{3+} est observée pour toutes les alumines de cette étude. L'émission des centres F^+ autour de 320 nm est détectée uniquement dans le cas des dopages par le thorium ou le cérium, tous deux préparés avec une atmosphère réductrice. Enfin, la forte intensité de TL du pic D' obtenue dans le cas de dopages par le thorium ou le cérium est expliquée par la présence d'une large bande d'émission bleu-verte.

2. Large bande d'émission bleu-verte.

Les analyses spectrales de l'émission de TL du pic D' des alumines α dopées avec du thorium ou du cérium révèlent l'existence d'une bande d'émission (Figure V-1). Celle-ci est également observée dans le cas de l'alumine dopée par le calcium, bien qu'elle soit moins intense (Figure V-2).

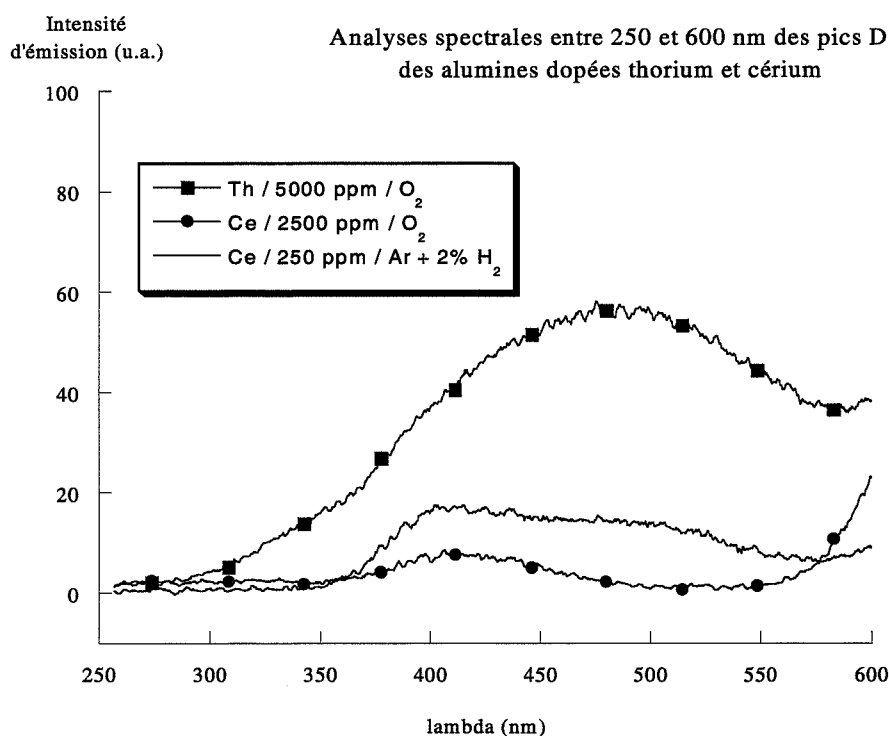


Figure V-1 : analyse spectrale entre 250 et 600 nm des pics D' de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de cérium préparée par calcination sous O_2 , de l'alumine α dopée avec 250 ppm de cérium préparée par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$ et de l'alumine α dopée avec 5000 ppm de thorium préparée par calcination sous O_2 .

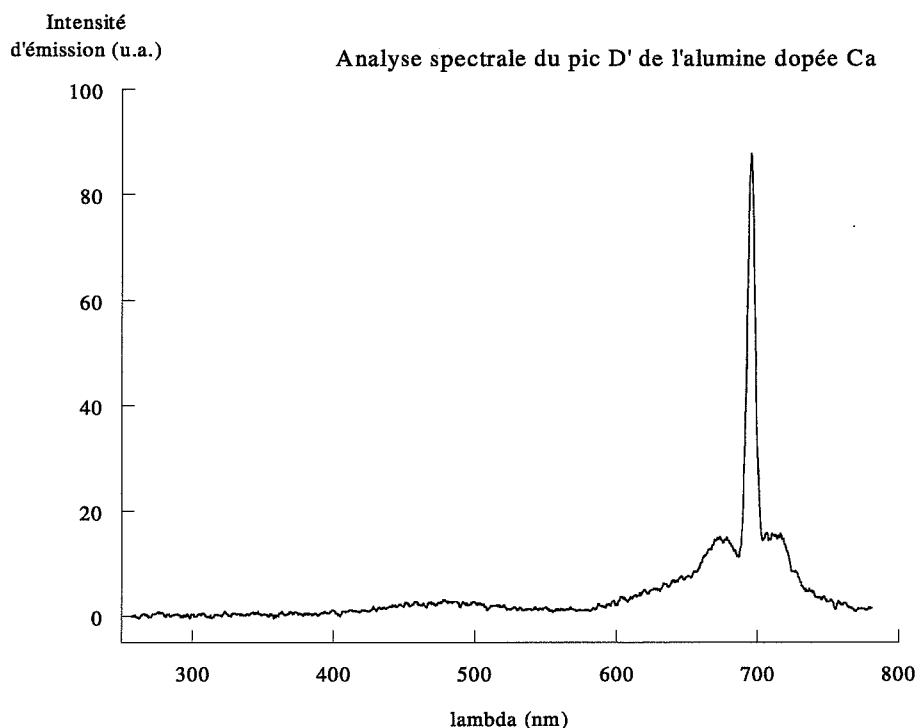


Figure V-2 : analyse spectrale du pic D' de l'alumine α dopée avec 10000 ppm de calcium préparée par calcination sous Ar + 2% H₂.

La présence de larges bandes d'émission a déjà été mentionnée par quelques auteurs, mais elles restent encore mal identifiées. Ainsi Erfurt et al [ERF00] observent deux bandes entre 2 et 2,5 eV (620 et 496 nm), et au-delà de 3 eV (413nm) sur le TLD-500 après irradiation aux rayonnements β . Par contre, celles-ci sont trop mal définies pour pouvoir en donner la largeur à mi-hauteur. Sur le même matériau Kristianpoller et al [KRI98] attribuent l'émission centrée sur 500 nm à la présence d'aluminium interstitiel $Al_i^{\circ\circ\circ}$. Cependant, cette hypothèse ne concorde pas avec nos résultats puisque la large bande d'émission a été obtenue dans le cas du dopage au thorium où les défauts ponctuels du type $Al_i^{\circ\circ\circ}$ sont défavorisés. Par contre, le travail de Mdebuka [MDE93] sur KCl pur et dopé Ag, Na et Li pourrait nous permettre de dégager une hypothèse de travail. En effet, il a conclu que la position de l'émission de TL est perturbée par la taille des impuretés, et ses résultats montrent qu'une augmentation du rayon des ions dopants provoque un décalage de l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde.

Le tableau IV-3 compare les rayons des ions dopants et les émissions observées par OMA dans le cadre de cette étude. Les résultats de Molnar [MOL00] et Cooke et al [COO78] concernant le dopage de l'alumine α par le titane sont également représentés car l'émission de TL de ces échantillons se compose également d'une bande d'émission bleu-verte. Dans le cas du dopage par le cérium, la bande d'émission à 410 nm correspond à l'émission de l'ion Ce^{3+} , et celle située à 500 nm n'est pas observée dans le cas d'une calcination oxydante car elle est probablement réabsorbée par l'ion Ce^{4+} . Nous ne pouvons donc pas mentionner sa présence avec certitude pour le cérium 4+.

Dopant	Teneur en dopant (ppm)	Rayon ionique (nm)	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)
Titane 4+		0,061	470 [MOL00] 490 [COO78]
Zirconium	1500	0.072	
Cérium 4+	O_2 : 2500	0.087	410 (500 ?)
Thorium	O_2 : 5000 Ar + 2% H_2 : 2500	0.094	490
Calcium	10000	0.100	480
Cérium 3+	Ar + 2% H_2 : 250	0.101	410 / 500

Tableau IV-3 : rayons ioniques et longueurs d'onde d'émission du pic D' de l'alumine dopée zirconium, thorium, calcium, cérium ou titane.

Les dopants cationiques les plus gros vont être à l'origine d'une distorsion du réseau importante lorsqu'ils vont s'insérer en substitution des ions Al^{3+} . Or les larges bandes d'émission centrées autour de 480-500 nm apparaissent justement pour ces dopants : Th^{4+} , Ca^{2+} et Ce^{3+} . Cependant, contrairement aux travaux de Mdebuka [MDE93], nous ne pouvons pas relier la position de la bande d'émission à la taille de l'ion dopant.

Les résultats obtenus par Molnar [MOL00], ou Cooke et al [COO78] dans le cas de l'alumine dopée titane sont également en contradiction avec cette hypothèse puisqu'une large bande d'émission est détectée, alors que le rayon ionique de Ti^{4+} est proche de celui de l'aluminium : $r(\text{Al}^{3+})=0.054$ nm. Signalons toutefois que les résultats présentés par Cooke et al [COO78] concernaient des monocristaux d'alumine α contenant des impuretés titane et

chrome. Le travail de Molnar [MOL00] quant à lui a été réalisé à partir de monocristaux d'alumine α dopée par le titane, et de poudres polycristallines d'alumine α dopées par le titane obtenues après broyage de monocristaux.

Nous ne pouvons donc pas attribuer avec certitude la présence de l'émission bleue-verte observée dans nos échantillons à une distorsion du réseau due à la taille importante des ions dopants étudiés.

3. Mesures de doses sur échantillons frittés.

L'intensité de TL du pic D' s'est révélée très forte dans le cas des échantillons d'alumine dopée par le thorium. Les mesures d'analyse spectrale réalisées sur ces échantillons ont montré que la présence d'une bande bleue-verte d'émission est à l'origine de la sensibilité du pic D'. Or une bande d'émission semblable a été observée dans le cas du dopage de l'alumine par le cérium. Les mesures de doses ont donc été réalisées à partir d'échantillons d'alumine dopés par le thorium ou par le cérium. Les échantillons étudiés sont des compacts frittés.

Les réponses du pic D' sont comparées avec celles d'un dopage à 0 ppm, et les valeurs sont rapportées à la surface de la pastille irradiée. Les irradiations sont réalisées avec une source de rayons X.

Dopage par le cérium :

La figure V-3 rend compte de l'évolution de l'intensité de TL du pic D' en fonction de la dose d'irradiation pour des frittés d'alumine dopée au cérium. La partie de réponse linéaire avec la dose s'étend jusqu'à 200 Gy pour les deux atmosphères de calcination, et l'intensité est supérieure pour $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ à 2500 ppm sous O_2 par rapport à $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ à 250 ppm sous Ar + 2% H_2 contrairement au cas des poudres (figures IV-18 et IV-20). Les intensités de TL se sont révélées très importantes sur les échantillons frittés, ce qui signifie que la précision sur la mesure de dose est améliorée.

Dopage par le thorium :

Les résultats de TL du chapitre III montraient une forte croissance de l'intensité du pic D' de l'alumine α dans le cas d'un dopage au thorium pour une irradiation de 18 Gy sur des échantillons de poudre (Figures III-11 et III-12). Pourtant, les intensités de TL en fonction de la dose d'irradiation sur les échantillons frittés sont sensiblement identiques à celles obtenues pour les aluminés à 0ppm (figure V-4), et la réponse n'est linéaire que jusqu'à 150 Gy contre 200 Gy pour 0ppm. Les mesures de doses sont donc en contradiction avec les intensités de TL du pic D' obtenues au chapitre III.

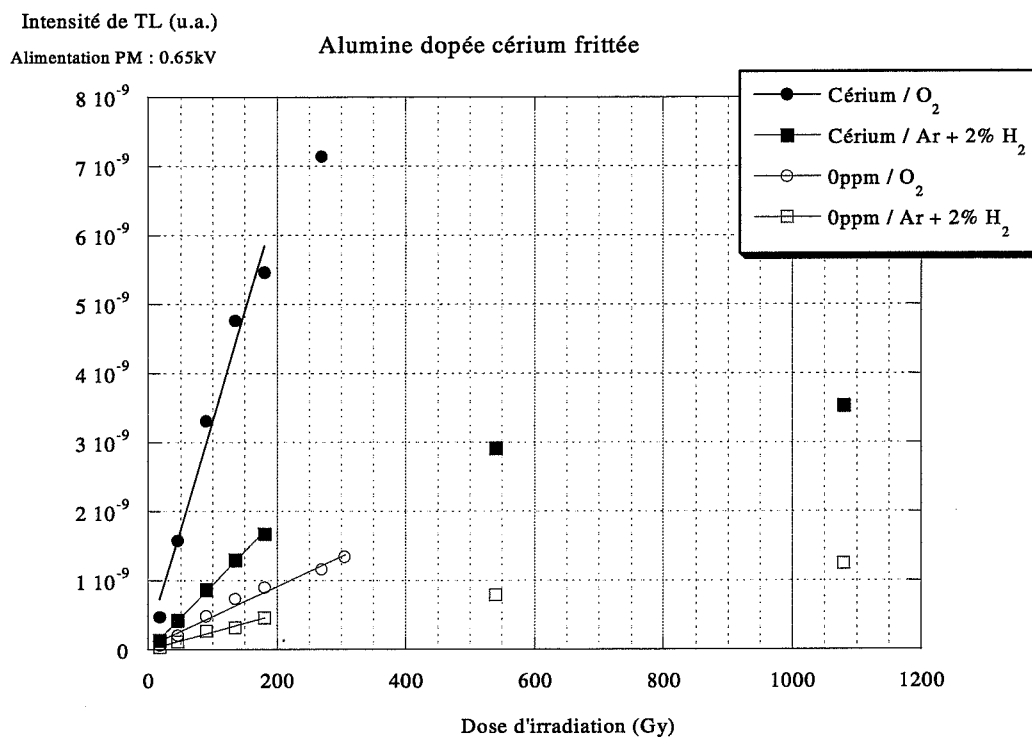


Figure V-3 : évolution de l'intensité de TL du pic D' d'échantillons frittés d'alumine α dopée cérium en fonction de la dose d'irradiation et de l'atmosphère de calcination (2500 ppm O_2 / 250 ppm Ar + 2% H_2).

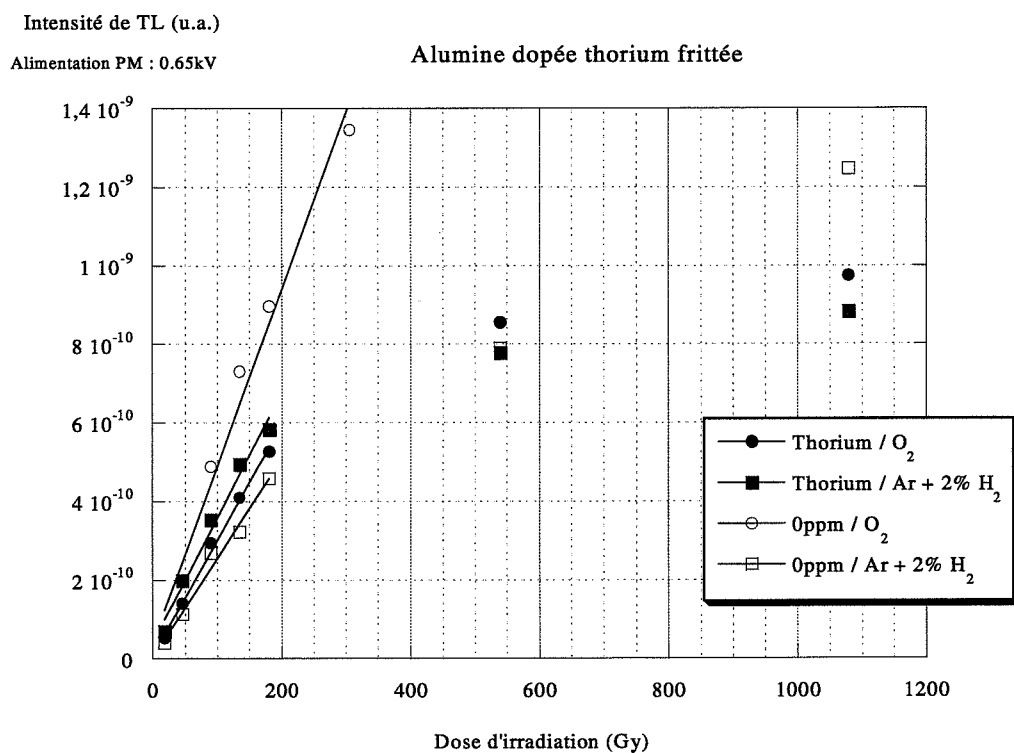


Figure V-4 : évolution de l'intensité de TL du pic D' d'échantillons frittés de l'alumine α dopée thorium en fonction de la dose d'irradiation et de l'atmosphère de calcination (5000 ppm O_2 / 2500 ppm Ar + 2% H_2).

L'opération de frittage a donc apporté des modifications à l'alumine α dans le cas des deux dopages. Ces changements peuvent concerner soit les défauts ponctuels, soit la morphologie du matériau.

- Le processus de frittage fait intervenir des mécanismes de diffusion de la matière, et plus particulièrement atomes et lacunes. Les défauts ponctuels mis en évidence par TL sur les poudres d'alumine dopées par le thorium ne sont donc probablement pas les mêmes, qualitativement et quantitativement avant et après frittage. Cette hypothèse est vérifiée en comparant la TL des échantillons poudre et fritté d'alumine dopée avec 2500 ppm de thorium et préparée par calcination sous Ar + 2% H₂, après une irradiation de 18 Gy (figure V-5) : les intensités relatives des pics D' et E' sont inversées selon que l'échantillon est un fritté ou une poudre. On constate également que le pic E n'est plus visible en TL après frittage.
- Au cours du frittage de l'alumine dopée par le thorium, il peut également se produire une démixtion de la thorine. Dès lors, l'ion Th⁴⁺ n'étant plus dans le réseau de l'alumine, il ne crée plus par compensation de charge de lacunes d'aluminium, impliquées dans le défaut piège du pic D'. D'autre part, la bande d'émission bleu-verte responsable de la forte intensité de TL du pic D' est associée à la présence de thorium dans l'alumine α . S'il y a démixtion de la thorine, cette bande d'émission disparaît, et l'intensité de TL du pic D' va diminuer. Afin de vérifier cette hypothèse, il conviendrait de réaliser des analyses spectrales sur des échantillons frittés d'alumine α dopée par le thorium.
- La taille des cristallites a également une importance sur la réponse de TL. Or le frittage conduit généralement à un grossissement des grains susceptible d'augmenter la réponse de TL. Cependant, ce phénomène n'est pas vérifié dans le cas des aluminés fortement dopés en thorium, notamment l'échantillon dopé avec 5000 ppm de thorium et préparé par calcination sous O₂. Comme il en a été fait mention au chapitre III la densification lors du frittage de ces échantillons est très faible, et la porosité de la pastille est importante. Ainsi, la quantité de matière par unité de surface participant à la TL est surévaluée, et donc l'intensité de TL sous-évaluée. L'effet de taille des cristallites n'a donc pas pu être observé sur l'alumine dopée par le thorium.

Ces premiers résultats sur des échantillons frittés montrent que le dopage de l'alumine par le cérium est très prometteur pour des applications dosimétriques dans le cas de doses de 100 à 200 Gy, notamment avec une calcination oxydante. Cependant, le frittage des poudres d'alumine entraîne des modifications importantes et diverses qui empêchent d'extrapoler les résultats obtenus à partir d'échantillons pulvérulents.

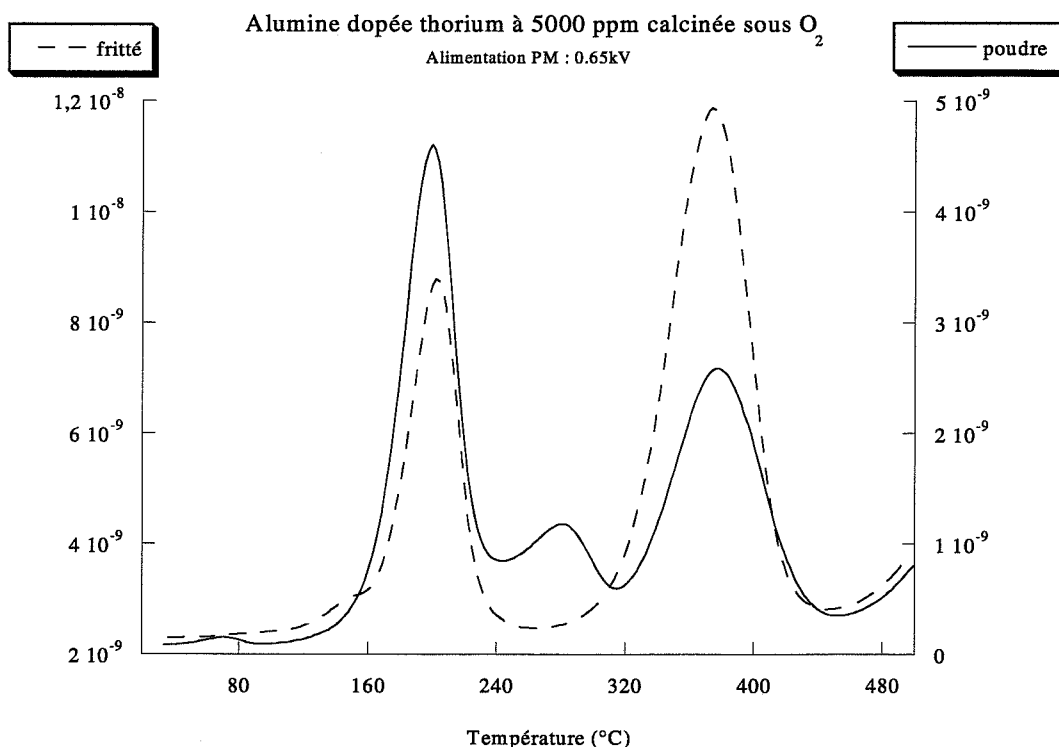


Figure V-5: courbes de TL de l'alumine α dopée avec 2500 ppm de thorium préparée par calcination sous $Ar + 2\% H_2$, fritté et poudre.

4. Frittage.

Le frittage des poudres d'alumine α a également été étudié, et en particulier l'influence de l'atmosphère de préparation des échantillons, ainsi que leur dopage par le zirconium, le thorium et le calcium.

Nous avons montré que l'atmosphère de traitement thermique lors de la transformation de l'alumine γ en alumine α a une influence sur les vitesses de frittage de l'alumine α pure ou dopée. Ainsi, toutes les courbes de vitesse de frittage obtenues pour des aluminas préparées par calcination sous atmosphère réductrice présentent une allure singulière, avec un pic de vitesse « accidenté ». Par ailleurs, les microstructures finales de compacts d'alumine α dopée et préparée par calcination sous atmosphère réductrice ont révélé un grossissement exagéré des grains, ce qui n'est pas le cas pour ces mêmes échantillons préparés par calcination sous atmosphère oxydante. En faisant référence à l'état actuel des connaissances sur le phénomène du grossissement exagéré des grains dans l'alumine α , notamment la présence d'une fine couche d'alumino-silicate de calcium à la surface des grains exagérément grossis, nous avons

proposé que l'atmosphère de préparation des poudres modifie la solubilité du silicium présent en tant qu'impureté dans l'alumine initiale. Ainsi, une atmosphère de calcination oxydante qui favorise la présence de lacunes d'aluminium dans l'alumine, favorise également l'insertion du silicium $\text{Si}_{\text{Al}}^{\circ}$ dans l'alumine α par compensation de charge avec V_{Al}''' , et ne conduit pas au phénomène de grossissement anormal des grains. Par contre, une atmosphère de calcination réductrice défavorise l'insertion du silicium dans l'alumine α et conduit ainsi au grossissement anormal des grains. L'allure singulière du pic de vitesse de frittage serait alors associée à la présence d'une fine couche d'alumino-silicate de calcium à la surface des grains d'alumine α .

L'allure irrégulière des courbes de vitesse de frittage a également été observée, et de façon plus marquée que dans le cas de l'alumine α pure, pour les alumines α dopées zirconium ou thorium et préparées par calcination sous $\text{Ar} + 2\% \text{H}_2$.

L'effet du dopage de l'alumine par un cation tétravalent est identique pour les deux dopants zirconium et thorium pour chaque atmosphère de traitement thermique des poudres. Le dopage apparaît optimal pour des concentrations dopantes de l'ordre de 250 à 500 ppm. Ces concentrations correspondent aux échantillons dont le retrait est maximum, et dont la vitesse de frittage maximale est obtenue à la plus basse température. L'effet positif du dopage par un cation tétravalent se manifeste de façon indirecte par une stabilisation de la surface spécifique des poudres d'alumine α dopées à une valeur supérieure par rapport à celles des poudres d'alumine α non dopées.

Le dopage de l'alumine α par un cation bivalent dans le cas d'une préparation par calcination sous atmosphère réductrice a également été abordé dans ce travail. Par contre, les mécanismes de frittage de l'alumine dopée par le calcium sont complexes à interpréter en raison des nombreuses phases susceptibles de se former dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.

L'utilisation d'une atmosphère de calcination réductrice, ainsi que le dopage par le calcium tendent à favoriser la présence de lacunes d'oxygène dans l'alumine, et donc défavorisent l'insertion du silicium dans son réseau. Nous avons dégagé deux comportements selon que l'alumine α est faiblement ou fortement dopée. Dans le cas de faibles concentrations en calcium, la ségrégation du silicium aux joints de grains de l'alumine conduit à des courbes de vitesse de frittage d'allure singulière comme cela a été mentionné auparavant. Dans le cas de fortes teneurs dopantes, les courbes de vitesse de frittage sont plus régulières, et nous

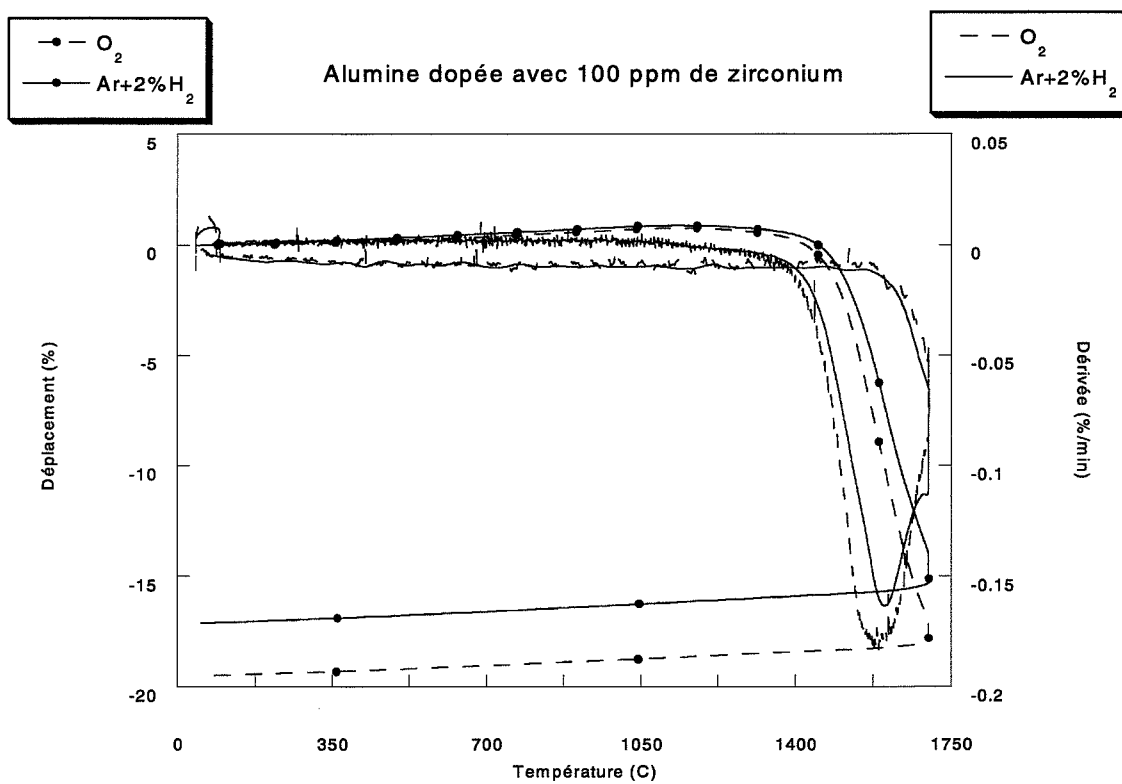
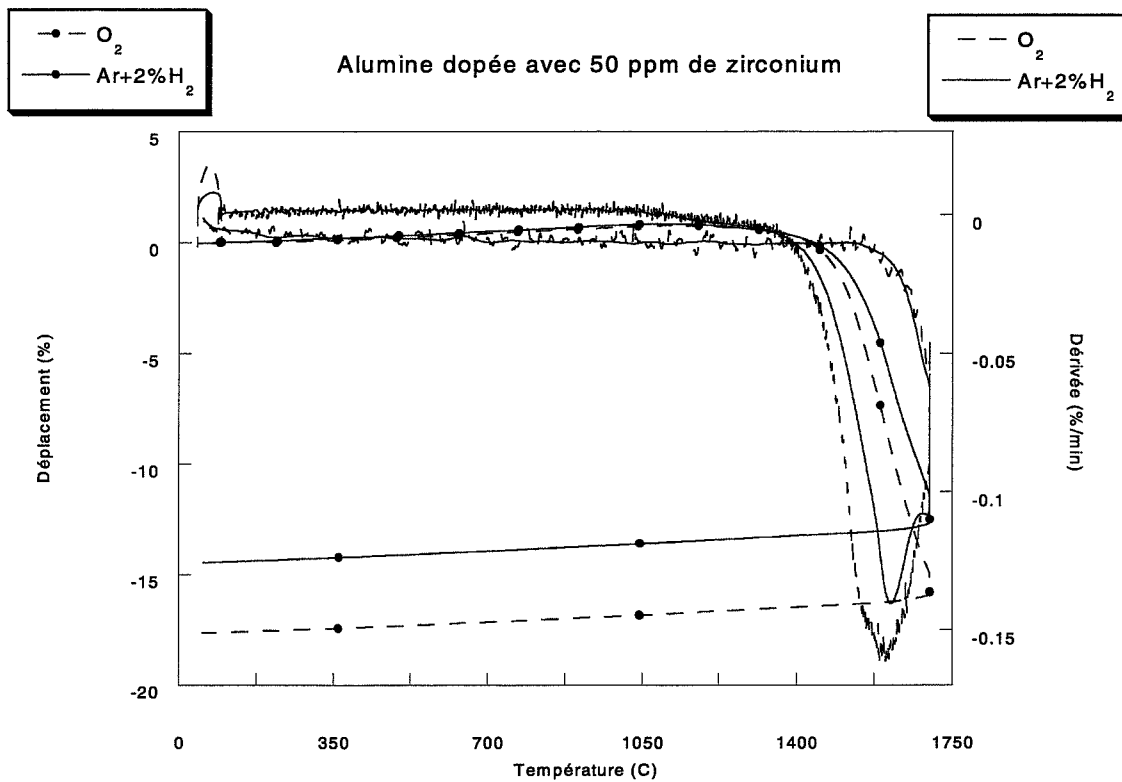
proposons alors que le frittage se produit en présence d'une quantité plus importante de phase liquide d'alumino-silicate de calcium.

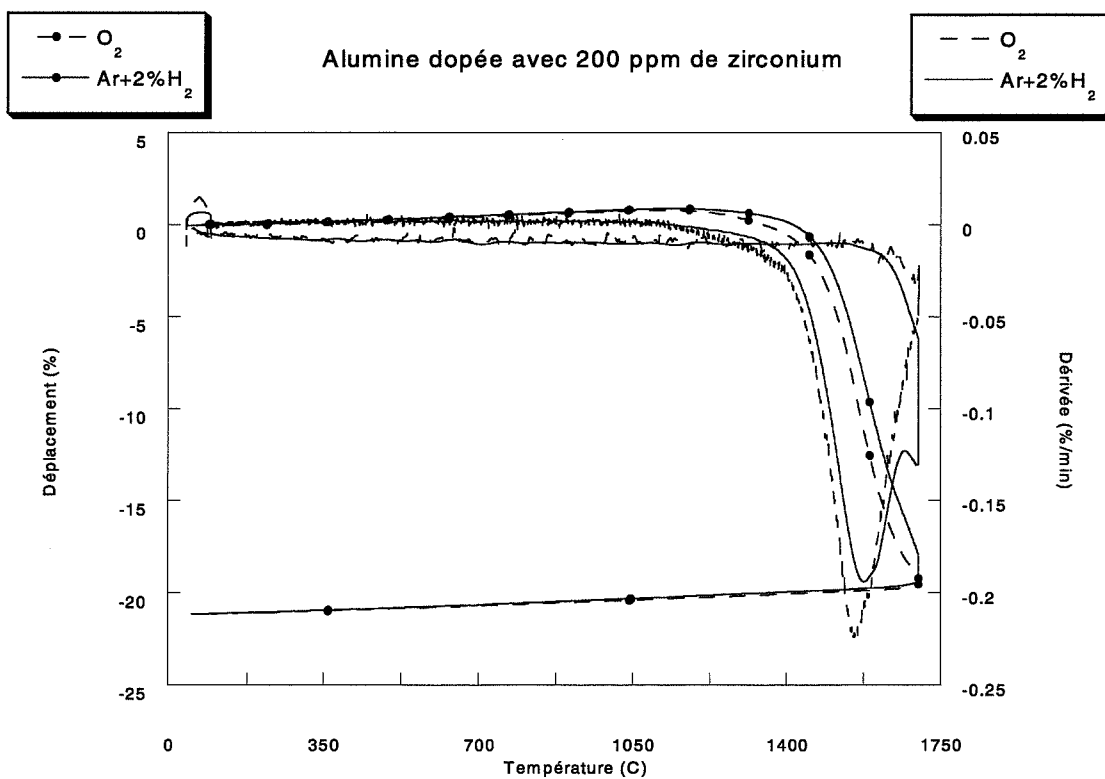
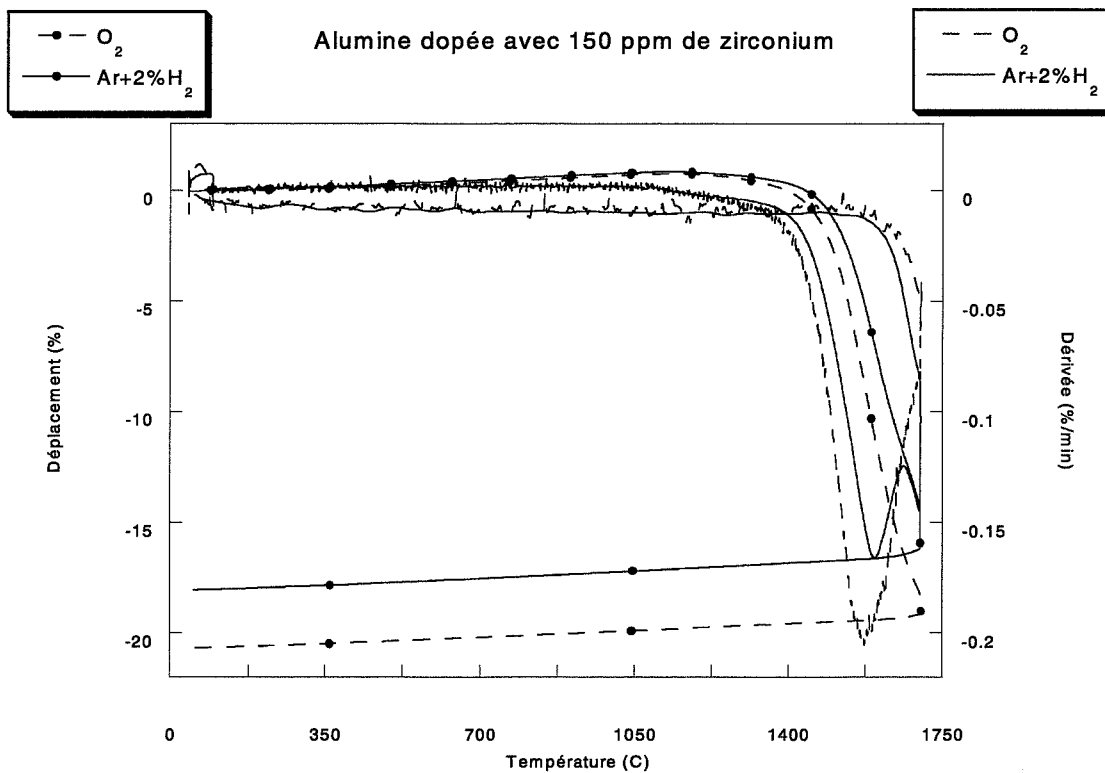
Cependant, la présence de cette phase d'alumino-silicate de calcium n'a été mise en évidence dans aucun échantillon de cette étude : ni dans le cas du dopage de l'alumine avec de fortes teneurs en calcium, ni à la surface des grains exagérément grossis d'alumine α pure ou dopée.

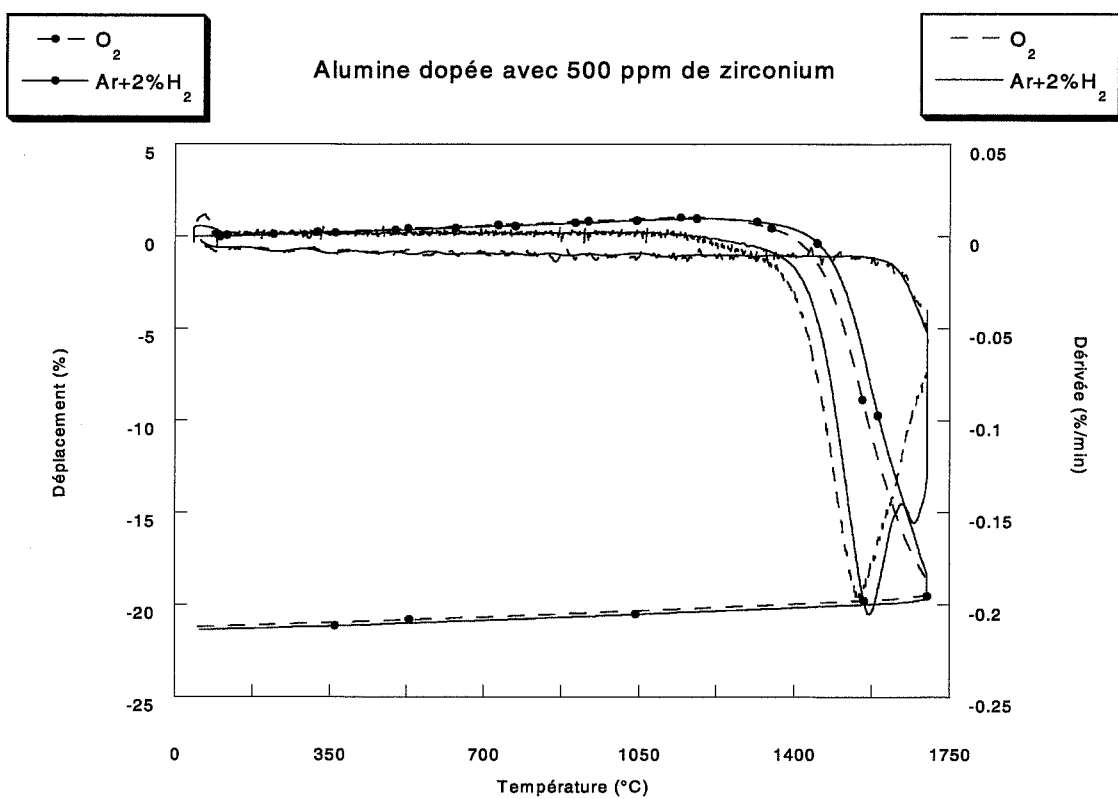
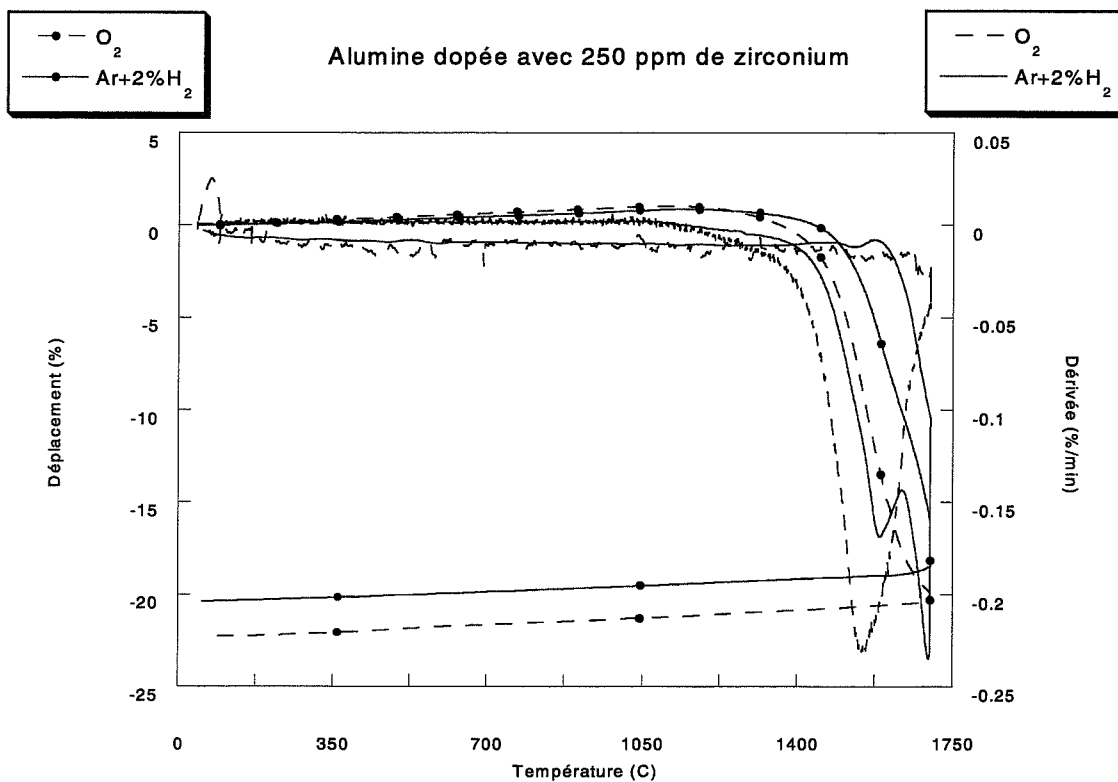
5. Bibliographie.

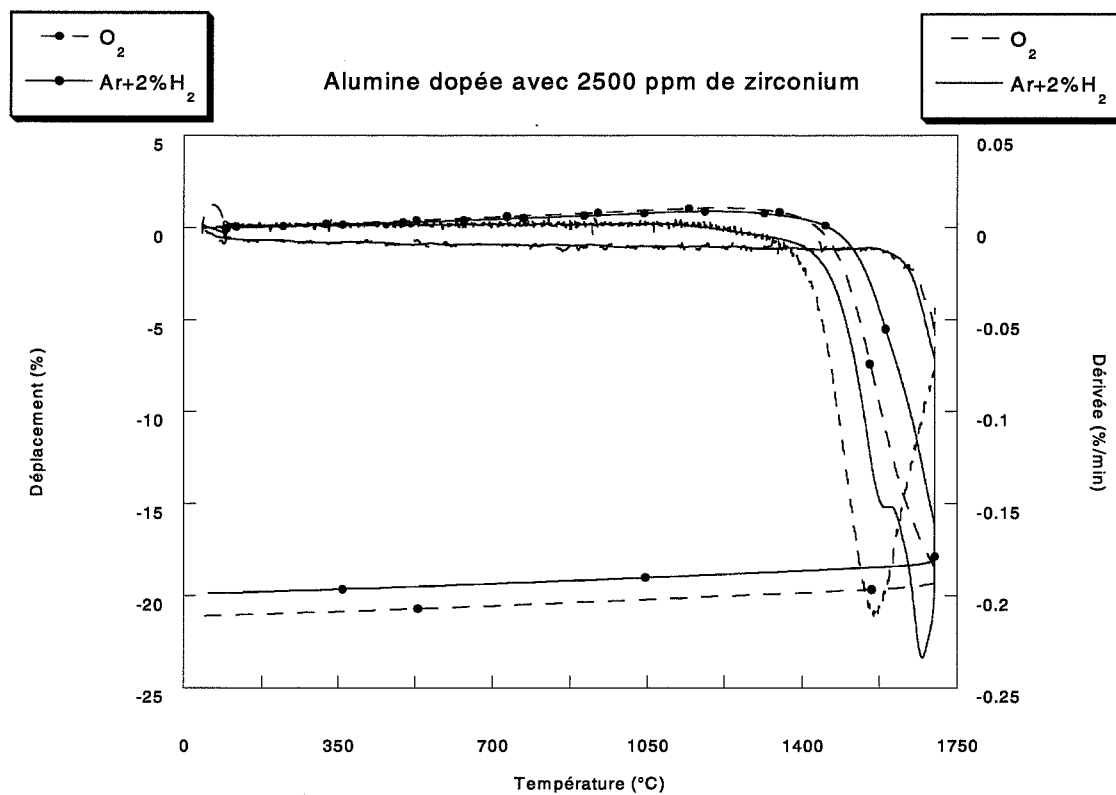
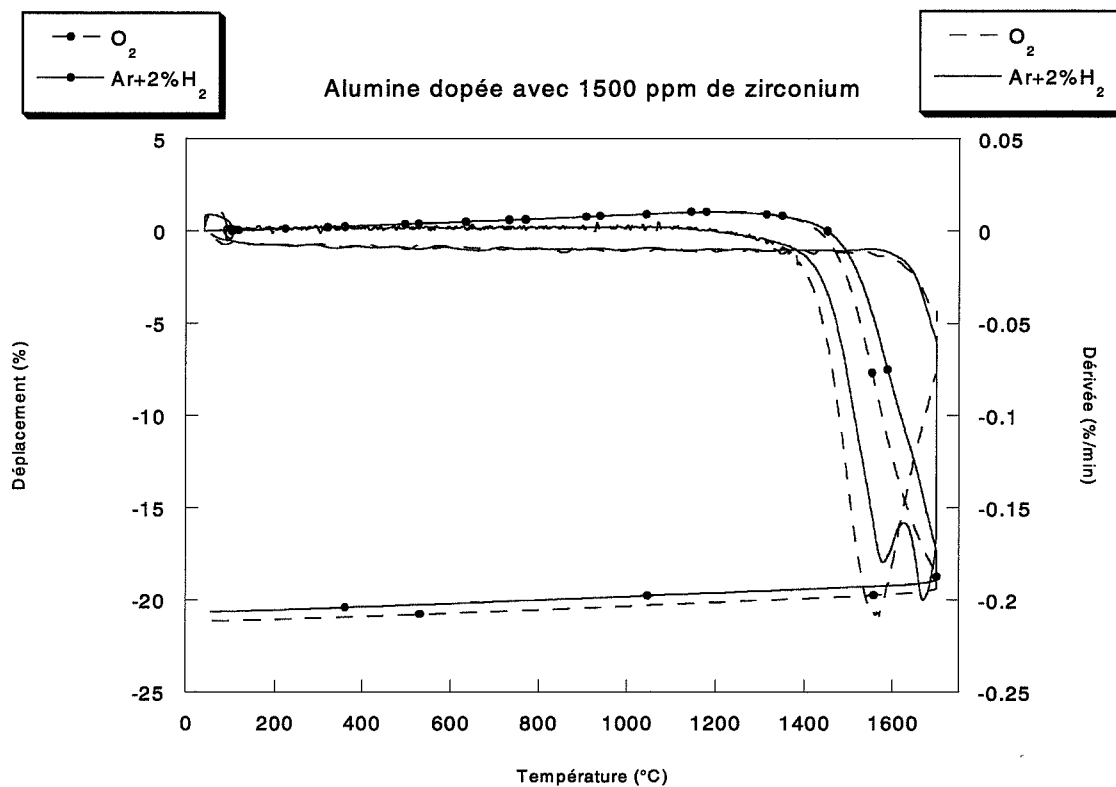
- [COO78] D.W. Cooke, H.E. Roberts, C. Alexander
Thermoluminescence and emission spectra of uv-grade Al_2O_3 from 90 to 500K
J. Appl. Phys., (1978), (6), 49
- [ERF00] G. Erfurt, M.R. Krbetschek, T. Trautmann, W. Stolz
Radioluminescence (RL) behaviour of αAl_2O_3 :C-potential for dosimetric applications.
Radiation Measurements, (2000), 32, 735-739
- [KRI98] N. Kristianpoller, A. Rehavi, A. Shmilevich, D. Weiss, R. Chen
Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., (1998), B 141, 343-346
- [MDE93] A.M. Mdebuka
Atomic size effects on recombination processes during thermoluminescence in doped crystals.
Radiat. Phys. Chem., (1993), Vol 42, n°4-6, 1019-1025
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (15-11-2000)

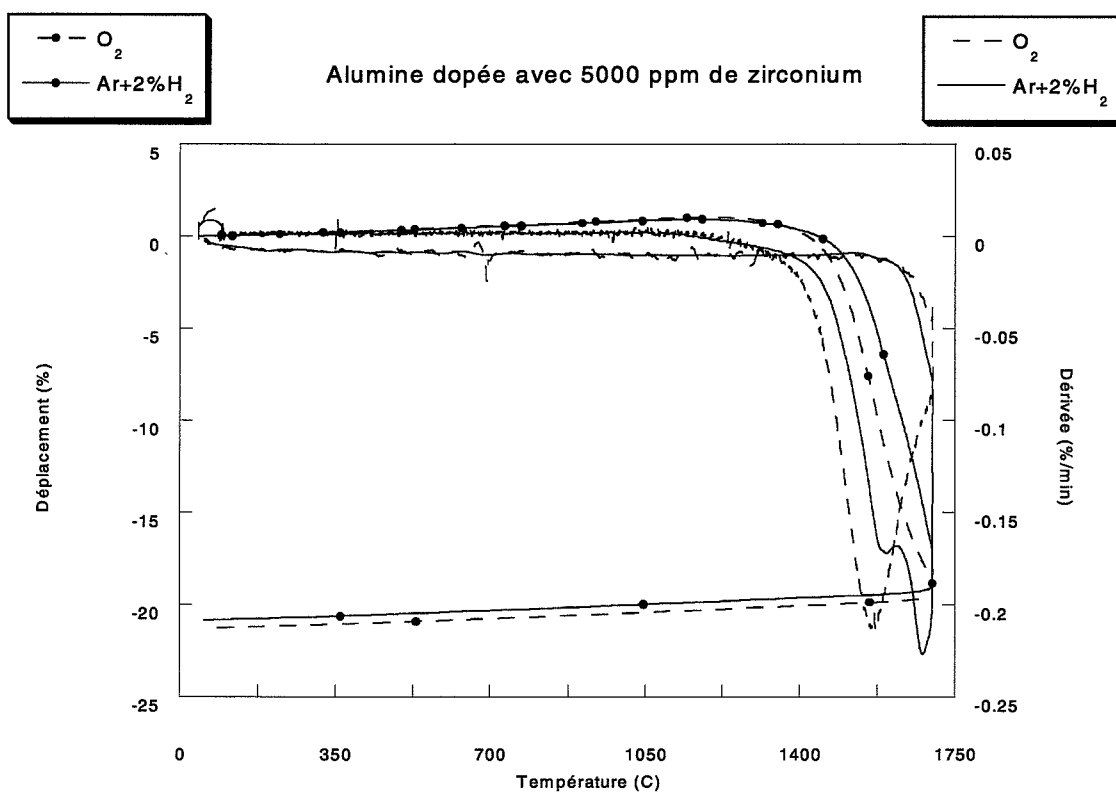
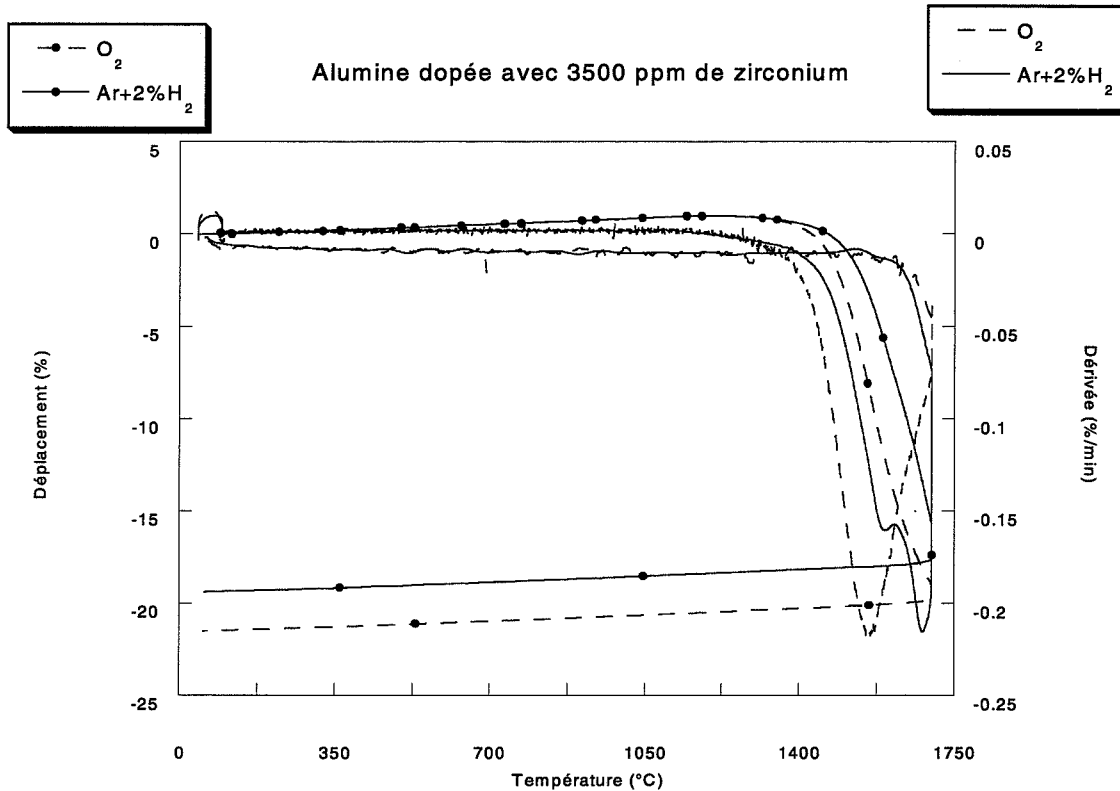
**ANNEXE 1 : COURBES DE
DILATOMETRIE DES ALUMINES
DOPEES PAR LE ZIRCONIUM**



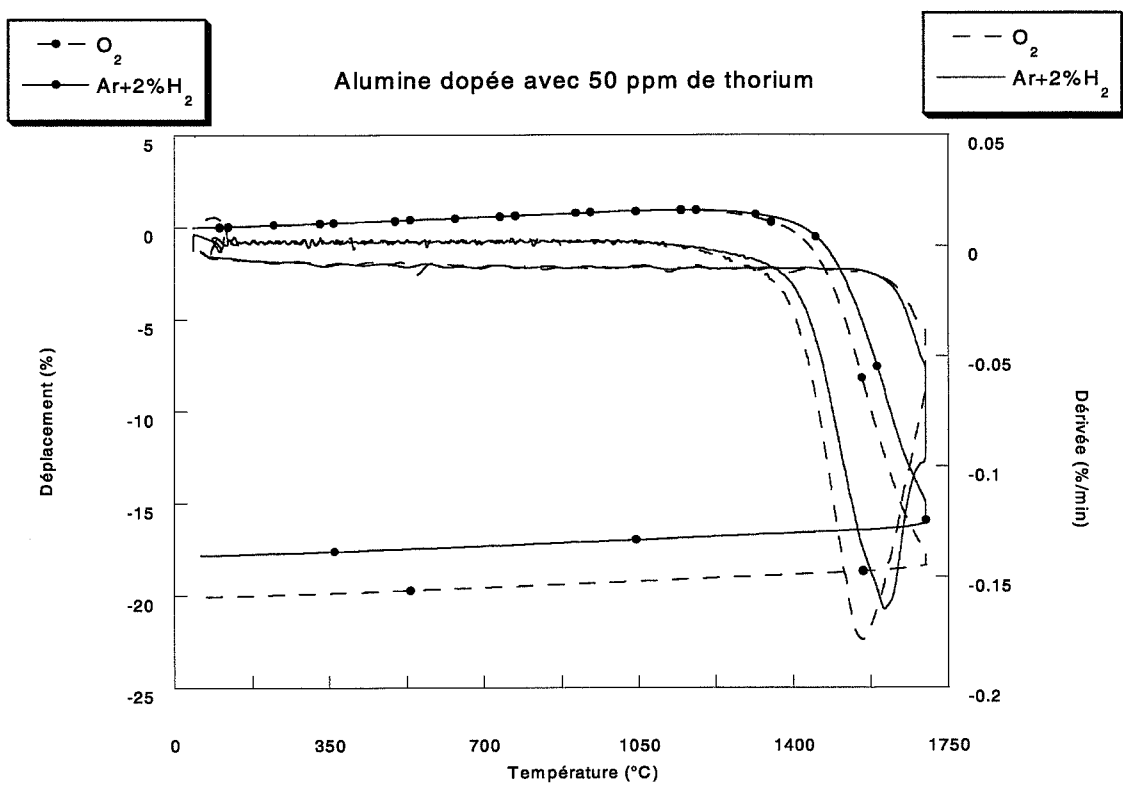
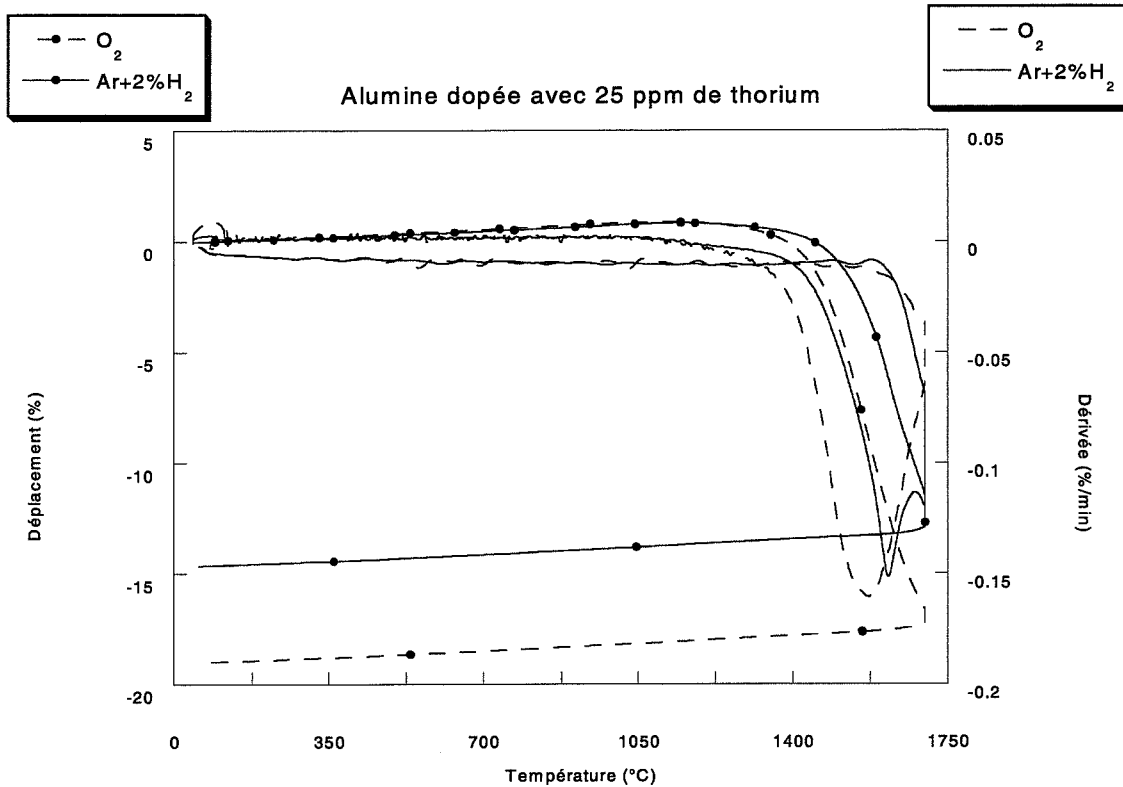


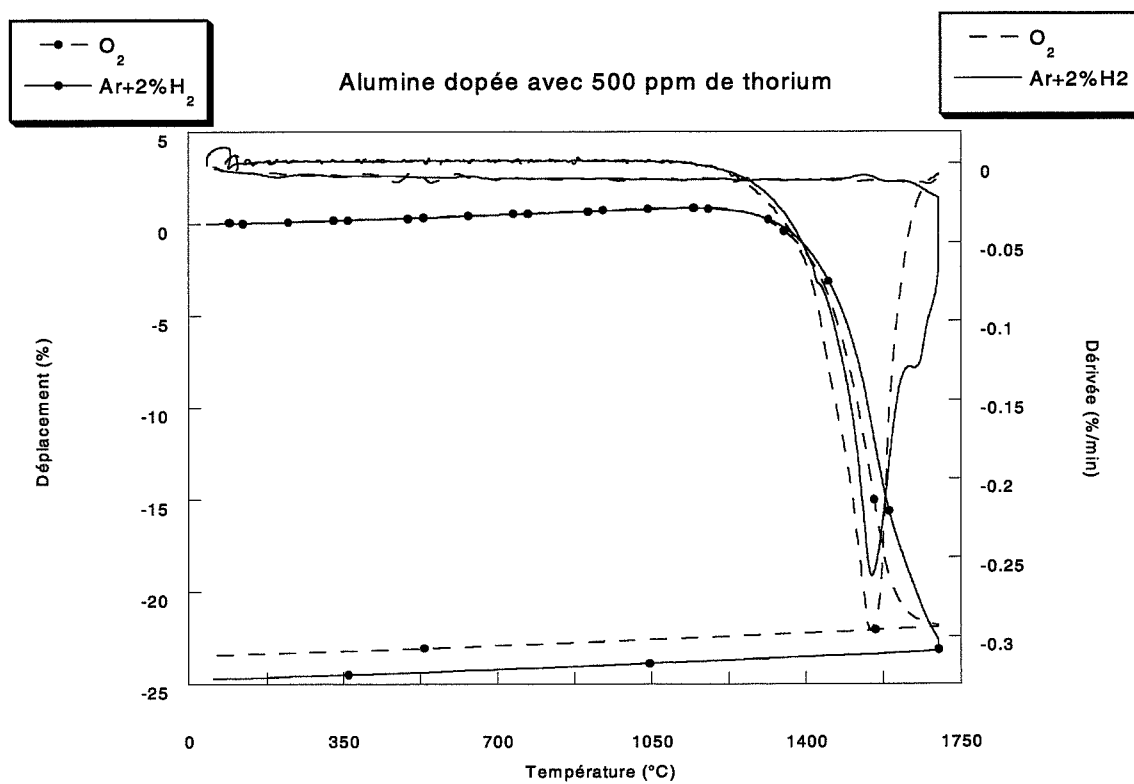
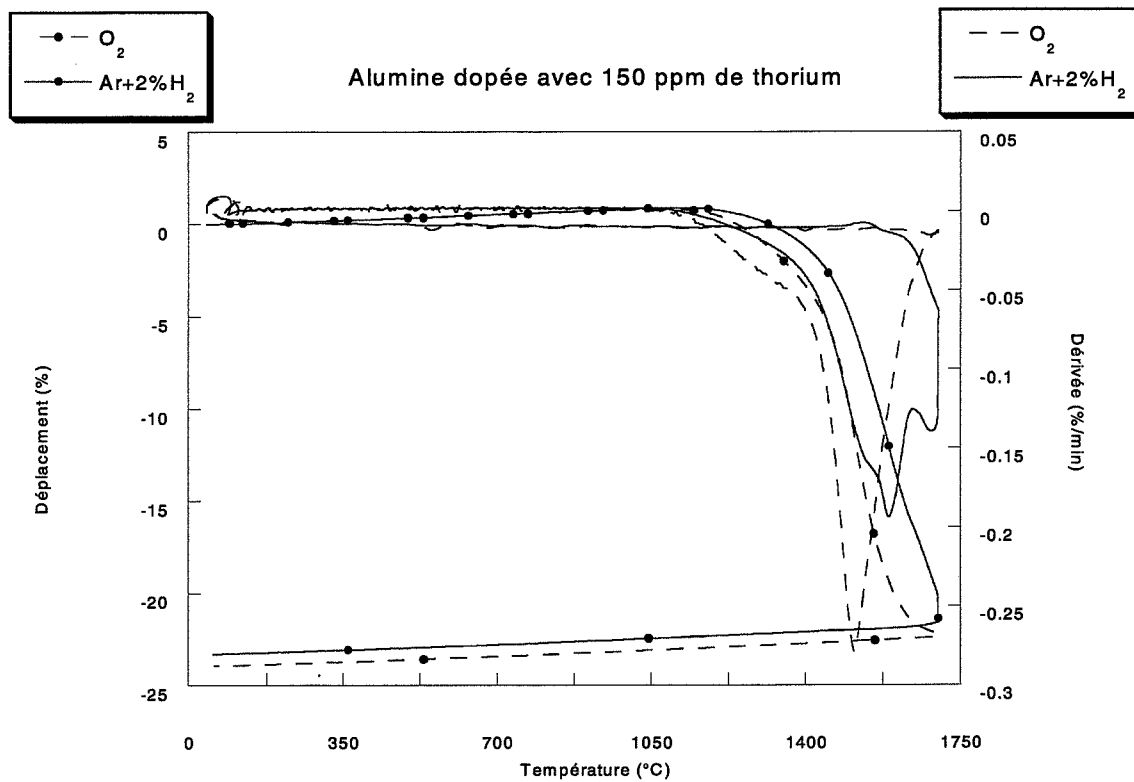


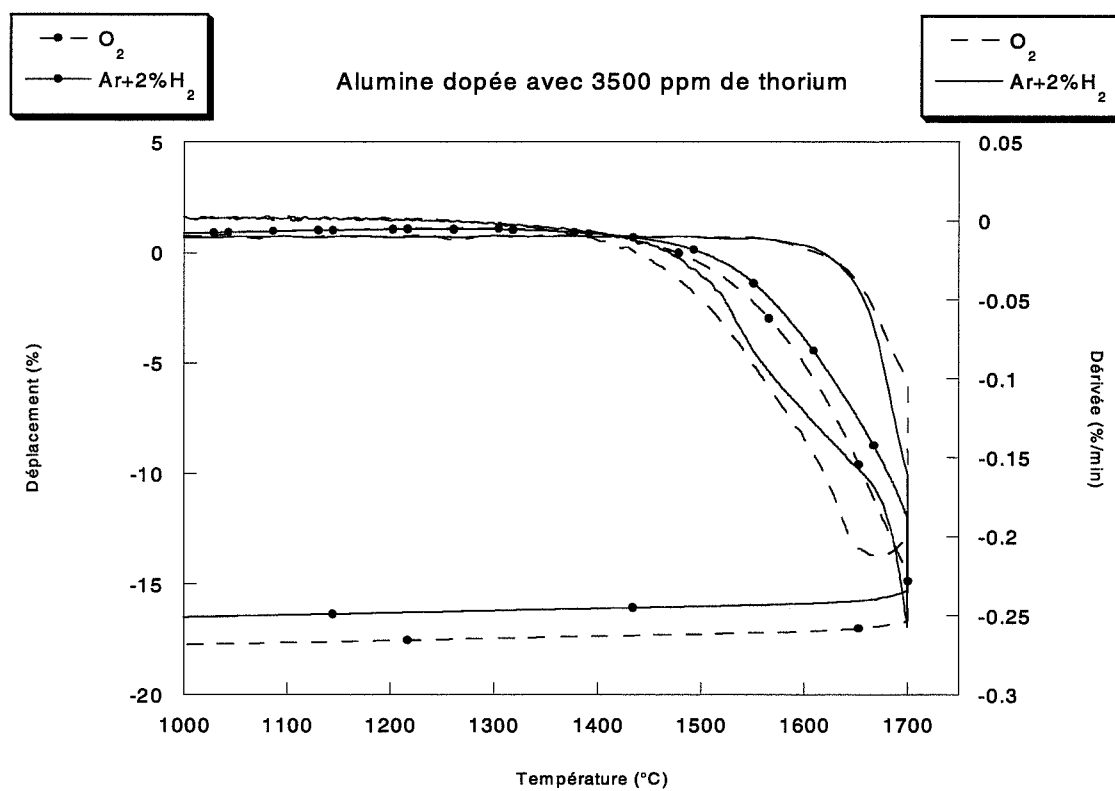
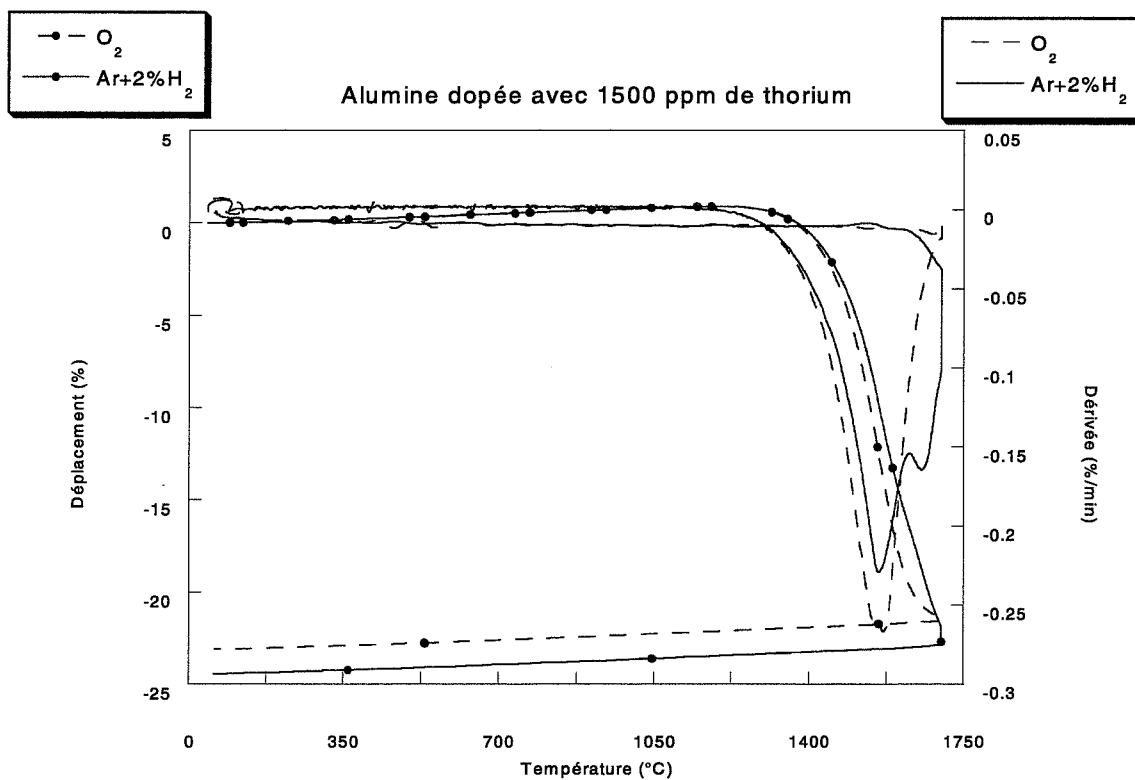


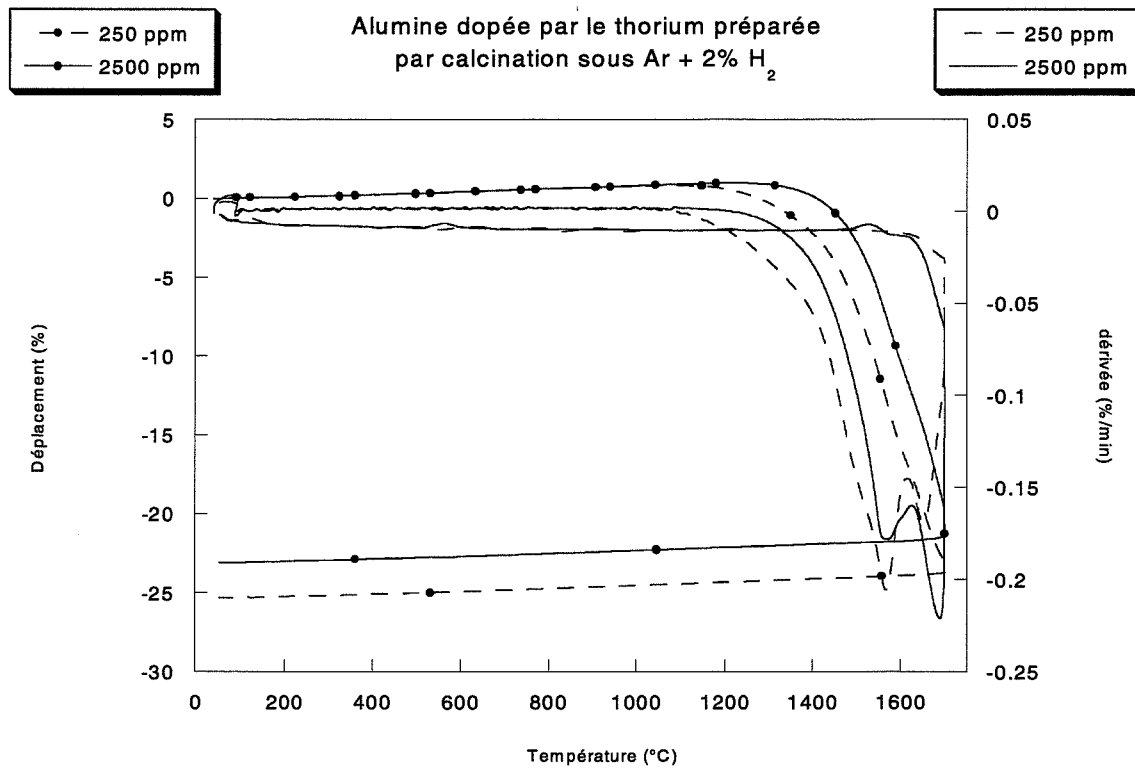
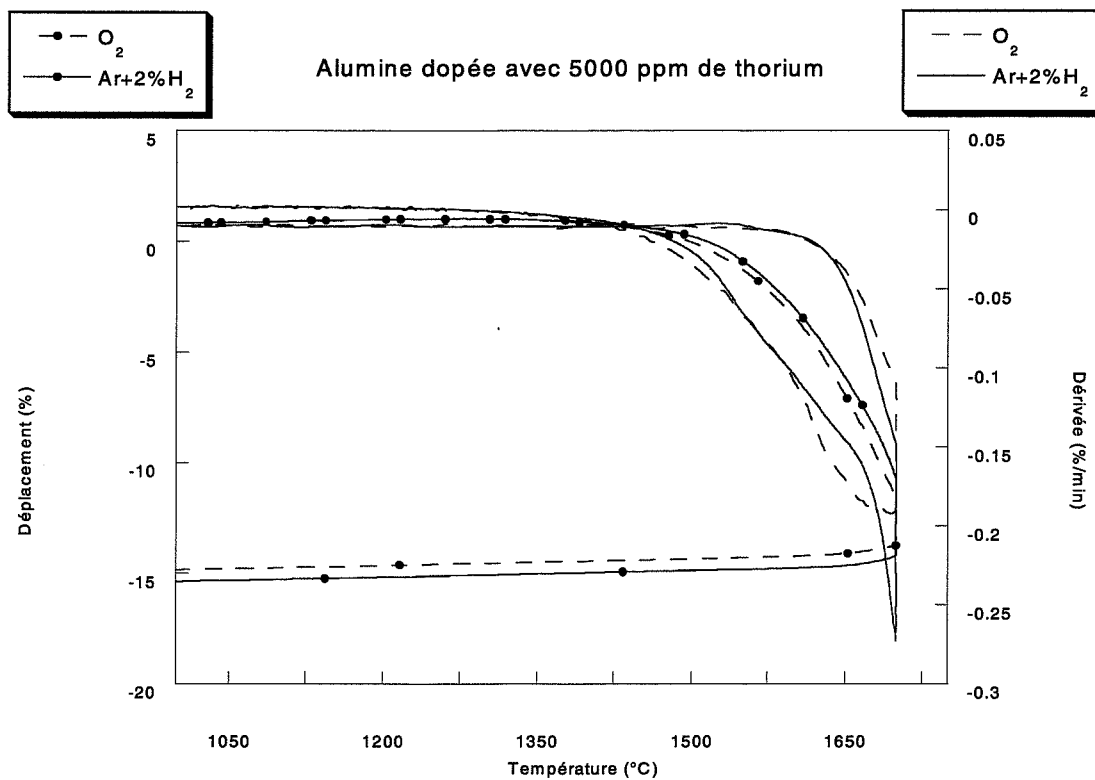


**ANNEXE 2 : COURBES DE
DILATOMETRIE DES ALUMINES
DOPEES PAR LE THORIUM**

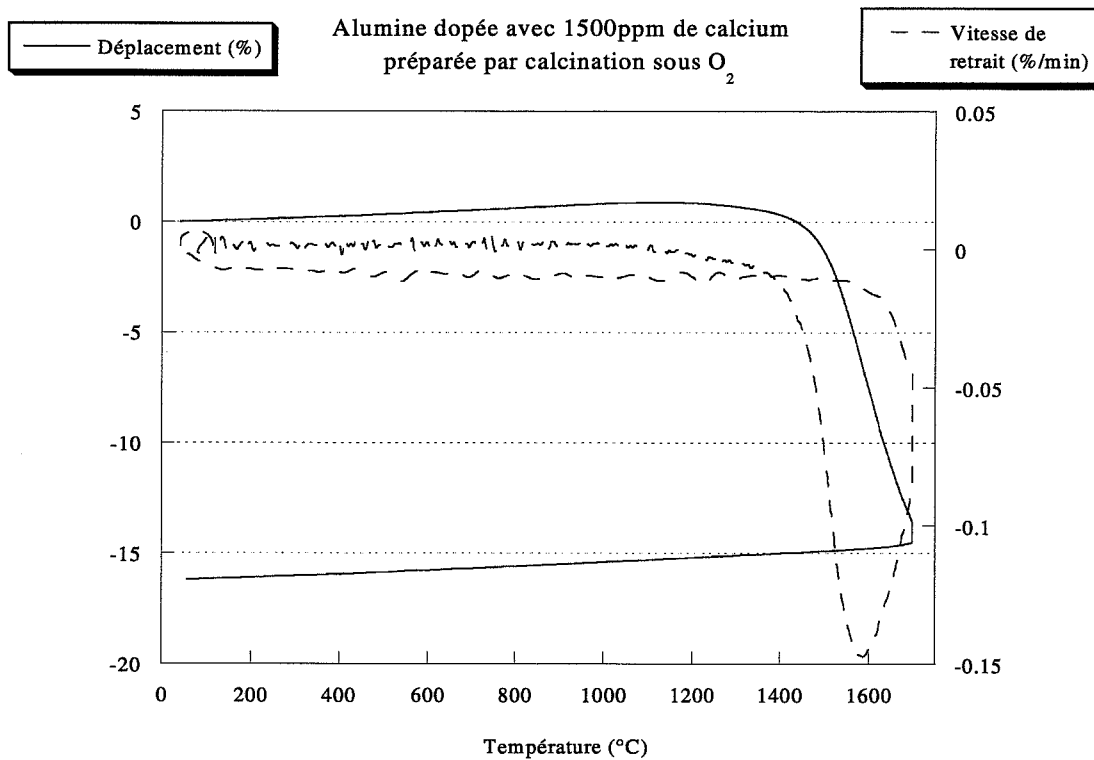
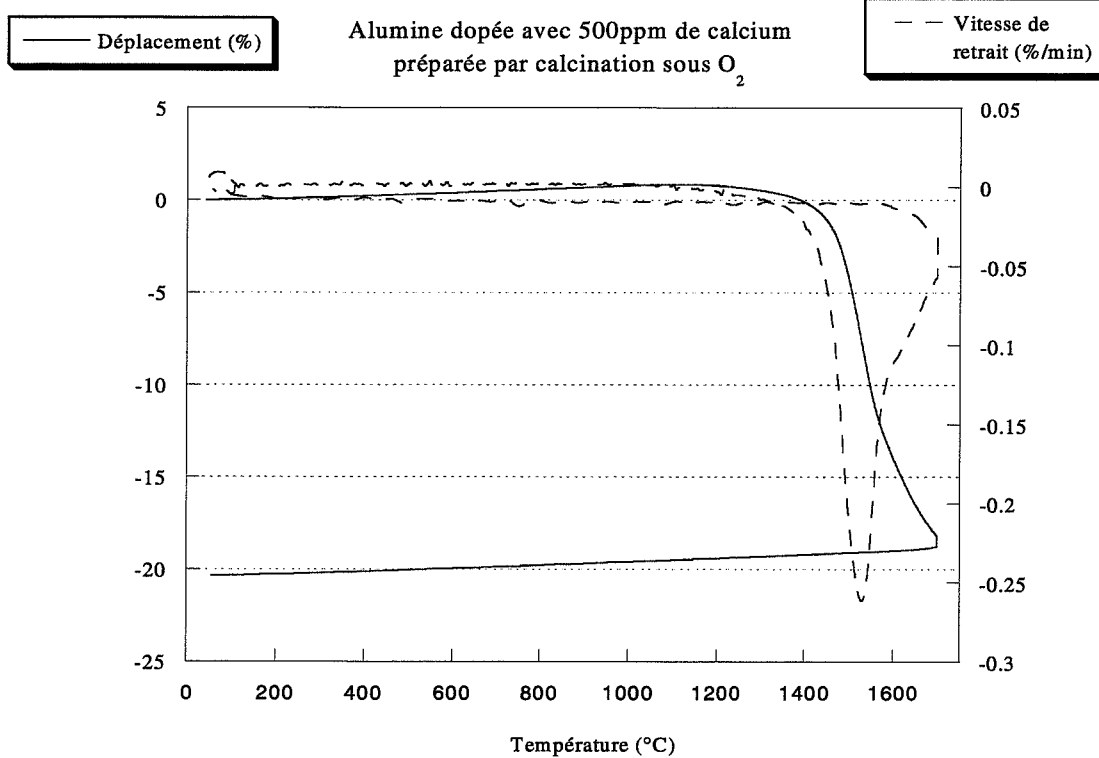


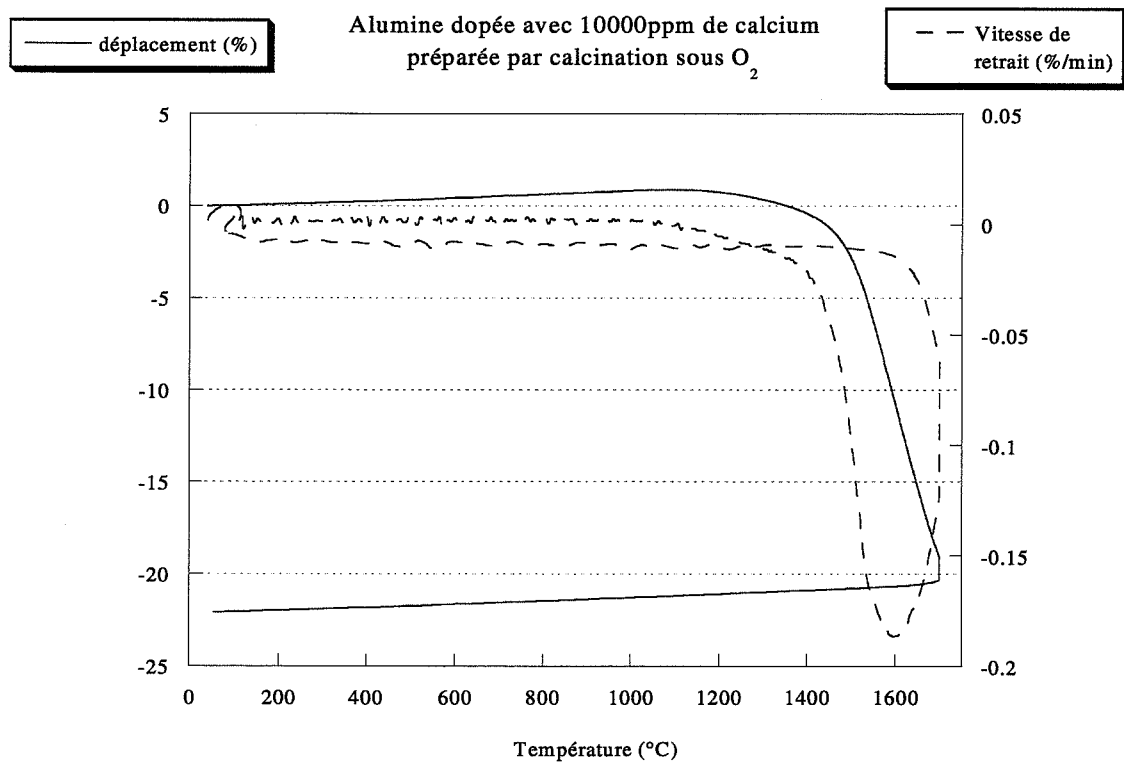
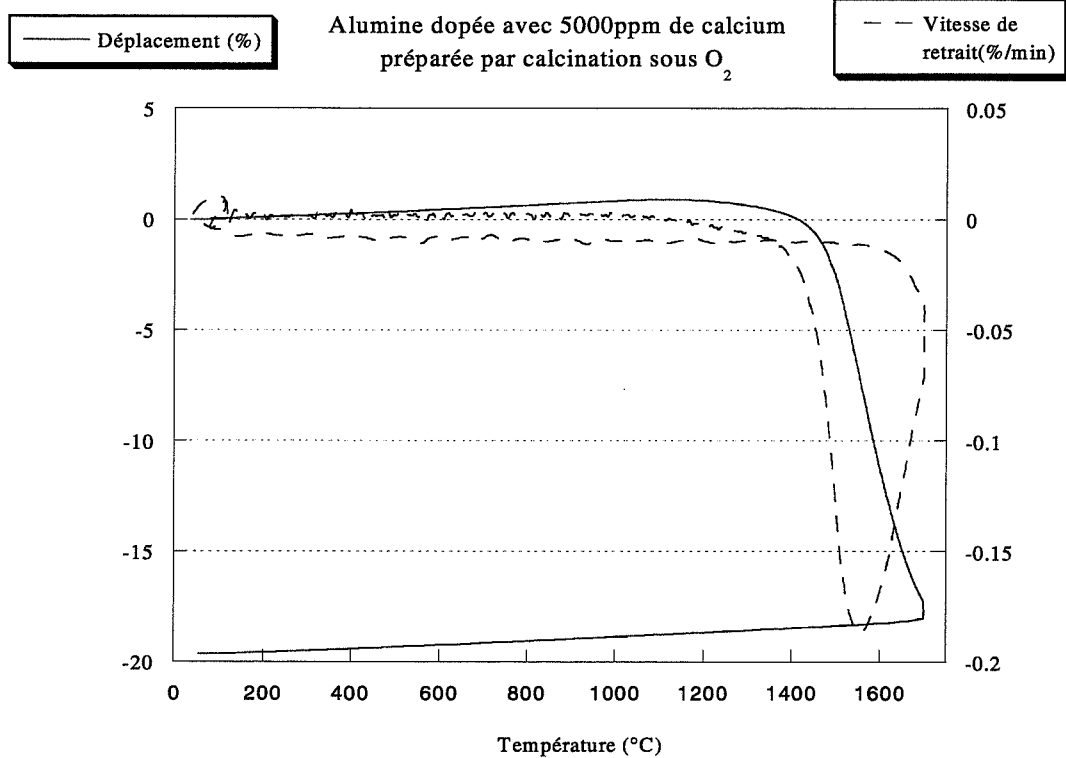






**ANNEXE 3 : COURBES DE
DILATOMETRIE DES ALUMINES
DOPEES PAR LE CALCIUM**





Nom : FEREY Frédérique

N° ordre : 262 CD

Titre : Thermoluminescence et frittage de l'alumine α ultra-pure dopée par le zirconium, le thorium, le calcium ou le cérium.

Mots clés : Alumine, thermoluminescence, défauts ponctuels, dopage, atmosphère oxydante, atmosphère réductrice, frittage, grossissement exagéré des grains, dosimétrie de rayonnements ionisants.
Alumina, thermoluminescence, point defects, doping, oxidising atmosphere, reducing atmosphere, sintering, abnormal grain growth, radiation dosimetry.

Résumé : La thermoluminescence est une technique de caractérisation des défauts ponctuels qui apparaissent dans un solide lors de son élaboration. Les paramètres de synthèse de l'alumine α considérés dans cette étude sont l'atmosphère de calcination (oxydante ou réductrice) et les différents dopants : zirconium, thorium, calcium et cérium. L'objectif de ce travail est de relier les défauts ponctuels à la réactivité de la poudre, en particulier son frittage.

Les mécanismes de TL du pic dosimétrique de l'alumine α , situé à 200°C, ont été clarifiés : le défaut piège est une association de 2 défauts du type Schottky ($V_{Al}-V_O$), et le centre de recombinaison est le Cr^{3+} . L'effet sensibilisateur du thorium, ou du cérium sous atmosphère réductrice, est expliqué par la présence d'une large bande d'émission bleue-verte.

Le chrome est l'impureté principale à l'origine du pic E' (360°C) de l'alumine α . Il intervient comme défaut piège et comme centre de recombinaison. Un mécanisme de transfert d'énergie entre le Cr^{3+} et le Ti^{4+} est également proposé pour expliquer l'augmentation du signal de TL du pic E' lors du dopage par un cation tétravalent.

Dans le cas du dopage par le calcium, la TL a permis de révéler la présence de la phase $CaAl_{12}O_{19}$.

Un phénomène d'extinction par concentration a été observé sur les aluminas dopées calcium ou dopées cérium et préparées sous atmosphère réductrice. Ce phénomène est expliqué par une teneur élevée en lacunes d'oxygène (Ca) et par la présence de Ce^{3+} .

Les aluminas calcinées sous atmosphère réductrice présentent une cinétique de frittage perturbée, ainsi qu'un grossissement anormal des grains pour les aluminas dopées. Cette cinétique irrégulière s'explique par une diminution de la concentration en lacunes d'aluminium sous atmosphère réductrice, ce qui augmente indirectement la ségrégation du Si^{4+} aux joints de grains, et conduit à l'apparition d'une phase liquide à la surface des grains. Ce phénomène est amplifié lors du dopage par le calcium.

Abstract : *Thermoluminescence is a technique of identification of the point defects that appear in a solid consecutively to its fabrication. The synthesis parameters of α -alumina that will be taken into account here are the atmosphere during thermal treatment (oxidising or reducing), and the effect of the dopants : zirconium, thorium, calcium or cerium. The aim of this work is to correlate the point defects to the reactivity of the powder, especially its sintering.*

The TL mechanisms of the dosimetric peak of α -alumina, around 200°C, were clarified : the trap is an aggregate of 2 point defects ($V_{Al}-V_O$), and the recombination centre is Cr^{3+} . The sensibilising effect observed for thorium, or for cerium under reducing atmosphere, is attributed to the presence of a large emission band in the blue-green domain.

Chromium is the main impurity at the origin of the E' peak (360°C) of α -alumina. It is acting as trap and also as recombination centre. A mechanism of transfer of energy between Cr^{3+} and Ti^{4+} is also presented in order to explain the increase of the TL intensity of the E' peak when doping by a tetravalent cation.

In the case of doping by calcium, TL allows the revelation of the phase $CaAl_{12}O_{19}$. A quenching was observed for $\alpha Al_2O_3:Ca$ and $\alpha Al_2O_3:Ce$ under reducing atmosphere. It is attributed to oxygen vacancies for the doping by calcium, and to the presence of Ce^{3+} for the doping by cerium.

The alumina prepared under reducing conditions exhibit a perturbation of kinetics during sintering, and also abnormal grain growth in doped samples. This unusual kinetic is explained by a decrease in the concentration of aluminium vacancies under reducing atmosphere, conducting indirectly to a greater segregation of Si^{4+} at the grain boundaries, and to the formation of a liquid phase at the surface of grains. This phenomenon is amplified in the case of doping by calcium.